



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA - CPGENQ
LABORATÓRIO DE CONTROLE DE PROCESSOS - LCP**

Dissertação de Mestrado

***PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS
DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO
COM PROPRIEDADES ANTI-CHAMAS***

Taís Felix

Florianópolis, Outubro de 2010

*“PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS
DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO
COM PROPRIEDADES ANTI-CHAMAS”*

Taís Felix

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Co-orientadora: Prof. Dr. Cláudia Sayer

Florianópolis, Outubro de 2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

F316p Felix, Tais

Produção de compósitos e nanocompósitos de poliestireno de alto impacto com propriedades anti-chamas [dissertação] / Tais Felix ; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo. - Florianópolis, SC, 2010.

98 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia química. 2. Compósitos poliméricos.
3. Poliestireno. 4. Retardantes de combustão. I. Araújo, Pedro Henrique Hermes de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
III. Título.

CDU 66.0

Agradecimentos

Aos professores Pedro Henrique e Cláudia Sayer pelo incentivo, apoio e encorajamento.

Ao professor Nito pela amizade e confiança desde os primórdios da graduação.

Aos colegas Jair Fiori, Orlando Pereira, Licínia Timochenco, Érica Mayumi e todos que contribuíram com a execução deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Otimização e Controle de Processos, PROFI, LEMA e A2D.

Aos membros da banca, professores Nito Debacher, Odinei Hess e Guilherme Barra, por aceitarem colaborar com o trabalho.

Aos meus amigos queridos que me apoiaram e me apóiam sempre.

À espiritualidade, à minha família e ao meu namorado, pelo apoio incondicional nos momentos de desânimo e compreensão nos momentos de ausência.

Quem deseja se libertar de injunções dolorosas tem de exercitar a abnegação. Aprender a servir, a calar e a compreender, sem qualquer expectativa de retorno. Trata-se do esquecimento dos próprios interesses no cuidado do semelhante. Quem se esquece de si mesmo no afã de ajudar o outro ultrapassa o limite de seus deveres. Não mede perdas e ganhos e se entrega à atividade do bem, pela simples alegria de ser útil. Talvez o programa de trabalho pareça difícil, em um mundo marcado pelo egoísmo. Mas representa a rota de acesso à paz e à plenitude.

Momento.com. br

RESUMO

PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS DE POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO COM PROPRIEDADES ANTI-CHAMAS

Compósitos e nanocompósitos poliméricos são materiais que agregam propriedades mecânicas e de barreira à permeabilidade de gases, diferenciadas de seus precursores polímeros. O Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) é um termoplástico de poliestireno modificado através da adição de um elastômero. Essa fase borrachosa agrega propriedades mecânicas únicas à matriz e por esse motivo, o HIPS é considerado um *commodity* de grande utilização. Para várias aplicações, em particular transportes e materiais elétricos, existem regulamentações contra incêndios e regras para o uso de aditivos Retardantes de Chama, que aumentam a resistência de polímeros à ignição. Materiais responsáveis por conferirem essas propriedades, são incorporados a matriz polimérica utilizando diferentes rotas. No presente estudo, foram desenvolvidos compósitos e nanocompósitos poliméricos através da incorporação de filmes secos de argila em látex de poliestireno e retardantes de chama. Foram analisadas metodologias de incorporação, propriedades de flamabilidade, degradação térmica e propriedades mecânicas dos compósitos, bem como a morfologia através de microscopia eletrônica de transmissão para os nanocompósitos. A investigação preliminar através de teste de flamabilidade na vertical permitiu selecionar e caracterizar compósitos e nanocompósitos que apresentaram bom desempenho. As análises estruturais morfológicas dos nanocompósitos, comparadas com o HIPS, confirmaram a obtenção de estruturas intercaladas/esfoliadas na presença de diferentes teores de látex de poliestireno/argila e retardantes de chama. Análises térmicas constataram diminuição da taxa de liberação de calor apesar de alta liberação de fumaça, devido à combustão incompleta do material. Os ensaios mecânicos indicaram que a presença de argila torna os materiais menos resistentes à tração e ao impacto. Os compósitos produzidos apresentaram bons resultados a teores de retardantes de chamas significativamente menores do que os geralmente encontrados na literatura. As análises térmicas mostraram menores tempos de ignição com referência ao HIPS puro e também menor taxa de liberação de calor. Apesar da baixa resistência ao impacto os compósitos apresentaram pouca variação quanto

às propriedades do HIPS original, tais como tensão de tração e força de ruptura.

ABSTRACT

PRODUCTION OF HIGH IMPACT POLYSTYRENE COMPOSITE AND NANOCOMPOSITE WITH ANTI FLAME PROPERTIES

Composites and nanocomposites of polymers are materials that aggregate mechanical and barrier properties differently from their conventional polymer. High Impact Polystyrene (HIPS) is a polystyrene thermoplastic modified by the addition of an elastomer. This rubber phase aggregates unique mechanical properties to the matrix and for this reason, HIPS is considered a widely used commodity. For many applications, particularly electrical materials and transports, there exist regulations against fires and rules for the use of fire retardant additives that improve resistance to ignition of polymers. Materials responsible for providing these properties are incorporated to the polymeric matrix by using different routes. In this study, polymeric composites and nanocomposites were developed through the incorporation of dry clay films in polystyrene latex and flame retardants. Incorporation methodologies were analyzed and its effect on flammability properties, thermal degradation and mechanical properties was verified. In addition, electronic transmission microscopy analyses were also performed. The preliminary investigation through vertical flammability test fallowed to select and characterize composites and nanocomposites that showed good performance. Morphological analyses of the nanocomposites, compared to pure HIPS, confirmed the formation of intercalated/esfoliated structures having different contents of clay/polystyrene latex and flame retardants. Thermal analysis showed the decrease of heat release rate, despite high smoke release, due to the incomplete combustion of the material. Mechanical tests proved that the clay content turns the materials less resistance to impact and tension. The produced composites showed good results with lower flame retardant contents than those reported in literature. Thermal analysis presented less time to ignition compared to pure HIPS and lower heat release rates. Despite the low resistance to impact, the composites showed few changes in relation to the original HIPS properties, such as tensile stress and rupture tension.

Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática do ciclo de combustão de polímeros

Figura 2: Estrutura molecular do Decabromodifenil Éter

Figura 3: Representação esquemática do percurso de gases no interior do material

Figura 4: Estrutura cristalina da argila montmorilonita

Figura 5: Diferentes tipos de morfologia para nanocompósitos de polímero/argila

Figura 6: Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa de Gouy-Chapman

Figura 7: Morfologia dos aglomerados de polímero/argila, após secagem

Figura 8: Localização do plano de cisalhamento – Potencial Zeta

Figura 9: Diagrama esquemático do experimento realizado

Figura 10: Difractogramas de Raios-X para as dispersões de argila em solução aquosa de surfactantes

Figura 11: Análise de DRX para as dispersões de látex de PS em argila MMT hidrofílica

Figura 12: Análise termogravimétrica para as dispersões de látex de PS em argila

Figura 13: Micrografias de MET para as dispersões de látex de PS em argila

Figura 14: Difractogramas de Raios-X das amostras de dispersão Argila/Látex (AL) e incorporação da dispersão Argila/Látex em Poliestireno de Alto Impacto (HAL)

Figura 15: Difractogramas de Raios-X para os nanocompósitos

Figura 16: Micrografias obtidas da amostra NH7

Figura 17: Micrografias obtidas da amostra NH12

Figura 18: Micrografias obtidas da amostra H10

Figura 19: Análise termogravimétrica para os nanocompósitos

Figura 20: Análise do calorímetro de cone para nanocompósitos

Figura 21: Dados de Tempo para Ignição para os nanocompósitos

Figura 22: Curvas dos Picos da Taxa de Liberação de Calor para os nanocompósitos

Figura 23: Dados de Liberação de Fumaça Total para os nanocompósitos

Figura 24: Curvas de Tensão de Tração para os nanocompósitos

Figura 25: Curva de Resistência ao Impacto para os nanocompósitos

Figura 26: Análise termogravimétrica para os compósitos

Figura 27: Análise de calorímetro de cone para os compósitos

Figura 28: Dados de Tempo para Ignição para os compósitos

Figura 29: Curvas dos picos relativos à Taxa de Liberação de Calor para os compósitos.

Figura 30: Dados de Liberação de Fumaça Total, para os compósitos

Figura 31: Curvas de Tensão de tração para os compósitos

Figura 32: Dados de Resistência ao Impacto para os compósitos

Índice de tabelas

Tabela 1: Formulações das dispersões água/argila/látex

Tabela 2: Formulações dos compósitos argila/látex PS/HIPS

Tabela 3: Formulações dos nanocompósitos

Tabela 4: Formulações dos nanocompósitos estudados. Estudo da eficiência da incorporação *in-situ*.

Tabela 5: Formulações dos compósitos

Tabela 6: Diâmetro de partícula e potencial zeta dos látexes e argila utilizados

Tabela 7: Análise de DRX para as dispersões de látex de PS em argila MMT hidrofílica

Tabela 8: Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos

Tabela 9: Dados de Tempo para Ignição para os nanocompósitos.

Tabela 10: Curvas e dados dos Picos da Taxa de Liberação de Calor para os nanocompósitos

Tabela 11: Dados de Liberação de Fumaça Total, para os nanocompósitos

Tabela 12: Dados do Ensaio de Tração para o HIPS puro e nanocompósitos

Tabela 13: Dados de Resistência ao Impacto para os nanocompósitos

Tabela 14: Resultado do teste de flamabilidade para os nanocompósitos *in-situ*

Tabela 15: Resultado do teste de flamabilidade para os compósitos

Tabela 16: Dados de Tempo para Ignição para os compósitos.

Tabela 17: Dados dos picos relativos à Taxa de Liberação de Calor para os compósitos

Tabela 18: Dados de Liberação de Fumaça Total, para os compósitos

Tabela 19: Dados do Ensaio de Tração para o HIPS puro e compósitos

Tabela 20: Dados de Resistência ao Impacto para os compósitos

Lista de Abreviaturas e siglas

| | |
|--------|--|
| ABS | Poli(Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) |
| AO | Trióxido de Antimônio |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| CMC | Concentração Micelar Crítica |
| DECA | Decabromodifenil Éter |
| DRX | Difração de Raios-X |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| HA | Hidróxido de Alumínio |
| HIPS | Poliestireno de Alto Impacto |
| HIPSin | Poliestireno de Alto Impacto produzido in-situ |
| MET | Micrografia Eletrônica de Transmissão |
| MMT | Argila Montmorilonita |
| PS | Poliestireno |
| TG | Termogravimetria |
| UL94 | Underwriters Laboratory Tests - 94 |
| NC01 | Dispersão Látex/Argila 10:1 e HIPS |
| AL01 | 1% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 10:1 |
| AL02 | 1% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 5:1 |
| AL03 | 3% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 5:1 |
| AL04 | 3% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 10:1 |
| AL05 | 5% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 10:1 |
| AL06 | 5% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 10:1 |
| AL07 | 5% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 5:1 |
| AL08 | 1% Argila/Água - Dispersão Látex/Argila 10:1 |
| HAL01 | Formulação AL01 + HIPS – 3% argila |
| HAL02 | Formulação AL02 + HIPS – 3% argila |
| HAL03 | Formulação AL03 + HIPS – 3% argila |
| HAL04 | Formulação AL04 + HIPS – 3% argila |
| HAL05 | Formulação AL05 + HIPS – 3% argila |
| HAL06 | Formulação AL06 + HIPS – 5% argila |
| HAL07 | Formulação AL07 + HIPS – 5% argila |
| HAL08 | Formulação AL08 + HIPS – 5% argila |
| NC01 | Formulação 81,9% HIPS + 18,2% AL04 |
| NC02 | Formulação 75,3% HIPS+6:2 (DECA/AO)+16,7% AL04 |

| | |
|-------|--|
| NC03 | Formulação 86,4% HIPS+6:2 (DECA/AO)+5,6% AL04 |
| NC04 | Formulação 64,8% HIPS+6:2 (DECA/AO)+27,2% AL04 |
| NC05 | Formulação 64,8% HIPS+6:2 (DECA/AO)+27,2% AL03 |
| NC06 | Formulação 73,3% HIPS+7,5:2,5(DECA/AO)+16,7% AL04 |
| NC07 | Formulação 62,8% HIPS+7,5:2,5(DECA/AO)+27,2% AL03 |
| NC08 | Formulação 71,3% HIPS+9:3(DECA/AO)+16,7% AL04 |
| NC09 | Formulação 60,8% HIPS+9:3(DECA/AO)+27,2% AL04 |
| NHis1 | Formulação 92% HIPS com argila <i>in-situ</i> + 6:2(DECA/AO) |
| NHis2 | Formulação 88% HIPS com argila <i>in-situ</i> + 9:3(DECA/AO) |
| C01 | Formulação 64,8% HIPS+6:2 (DECA/AO)+27,2% Látex PS |
| C02 | Formulação 92% HIPS+6:2 (DECA/AO) |
| C03 | Formulação 90% HIPS+7,5:2,5 (DECA/AO) |
| C04 | Formulação 88% HIPS+9:3 (DECA/AO) |
| C05 | Formulação 84% HIPS+12:4(DECA/AO) |
| C06 | Formulação 80% HIPS+15:5(DECA/AO) |
| C07 | Formulação 72% HIPS+6:2(DECA/AO)+20% HA |
| C08 | Formulação 68% HIPS+9:3 (DECA/AO)+20% HA |
| C09 | Formulação 62% HIPS+6:2 (DECA/AO)+30% HA |

Índice Analítico

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Objetivos | 3 |
| 3. Revisão Bibliográfica | 4 |
| 3.1. Matriz de Poliestireno de Alto Impacto | 4 |
| 3.1.1. Ciclo de Combustão de Polímeros | 5 |
| 3.2. Retardantes de Chama | 7 |
| 3.2.1. Compostos Organohalogenados | 8 |
| 3.2.1.1. Decabromodifenil Éter | 9 |
| 3.2.1.1.1. Mecanismo de Ação do Decabromodifenil Éter | 10 |
| 3.2.2. Compostos Inorgânicos | 11 |
| 3.2.2.1. Trióxido de Antimônio | 11 |
| 3.2.2.1.1. Mecanismo de Ação de Sinergia do Trióxido de Antimônio | 11 |
| 3.2.2.2. Hidróxido de Alumínio | 12 |
| 3.2.2.2.1. Mecanismo de Ação do Trióxido de Alumínio | 13 |
| 3.2.3. Argilas | 14 |
| 3.3. Compósitos Poliméricos | 15 |
| 3.4. Nanocompósitos Poliméricos | 16 |
| 3.4.1. Mecanismo de formação dos Nanocompósitos látex/argila | 21 |
| 4. Materiais e Métodos | 25 |
| 4.1. Materiais | 25 |
| 4.2. Procedimento Experimental | 26 |
| 4.2.1. Nanocompósitos | 26 |
| 4.2.2. Compósitos | 30 |
| 4.3. Métodos | 31 |
| 4.3.1. Teste de Flamabilidade na Vertical | 31 |
| 4.3.2. Difração de Raios-X (DRX) | 32 |
| 4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) | 33 |
| 4.3.4. Análise Termogravimétrica | 34 |
| 4.3.5. Calorímetro de Cone | 34 |
| 4.3.6. Ensaio de Tração | 35 |
| 4.3.7. Ensaio de Impacto Izod | 36 |
| 4.3.8. Diâmetro de Partícula e Potencial Zeta | 37 |

| | |
|--|-----------|
| 5. Resultados e Discussão..... | 38 |
| 5.1. <i>Dispersão de Argila/Solução de Surfactante.....</i> | <i>38</i> |
| 5.2. <i>Dispersão de Argila/Látexes de Poliestireno.....</i> | <i>39</i> |
| 5.3. <i>Dispersão de Argila/Látex de Poliestireno Aniônico e Incorporação em HIPS.....</i> | <i>44</i> |
| 5.4. <i>Incorporação da Dispersão de Argila/Látex e Retardantes de Chama em Matriz de HIPS – Nanocompósitos.....</i> | <i>46</i> |
| 5.5. <i>Incorporação de Argila Via Polimerização in-situ.....</i> | <i>64</i> |
| 5.6. <i>Incorporação de Retardantes de Chama em Matriz de HIPS -Compósitos.....</i> | <i>65</i> |
| 6. Conclusões..... | 75 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 76 |

1. Introdução

Diversos tipos de aditivos são comumente incorporados a matrizes poliméricas para conferir-lhes melhores propriedades específicas. O uso de retardantes de chama tem aumentado enormemente desde a metade do século XX, com aplicações em materiais de construção, móveis e bens de consumo duráveis.

Diferentes tipos de retardantes de chama para aplicações em matrizes poliméricas foram desenvolvidos e muitos ainda estão sendo pesquisados. No final dos anos 60, nos EUA e na Europa detectaram-se problemas com relação a incêndios provenientes de televisores, e no início dos anos 70 introduziu-se especialmente na Europa a Diretiva Comunitária Européia (73/23/EEC) [1] que cita uma variedade de retardantes de chama para aplicações em peças internas de televisores e placas de circuito impresso.

O Reino Unido, após o crescente número de lesões e mortes causado por incêndios, adotou em 1988 regulamentações que permitiram a utilização de retardantes de chama em espumas de poliuretano em móveis estofados. Esses materiais, desde então, recebem tipicamente tratamento com polibromados /trióxido de antimônio ou fosfatos clorados para têxteis e tratamento com fosfatos clorados/melamina para as espumas de enchimento [2]. Entretanto,

quando se avalia um retardante de chama, em particular, é importante considerar não somente a relação custo/benefício, mas o potencial tóxico de seus derivados produzidos durante a combustão e os riscos decorrentes de sua utilização.

A exposição à toxicidade pode ocorrer através do contato direto ou indireto durante a produção ou utilização no ciclo normal de vida do produto, ou ainda pelo contato com as espécies geradas durante sua queima e degradação. Em uma situação de incêndio, os indivíduos são expostos a espécies tóxicas orgânicas (formaldeído, fenóis, acroleína, estireno) e inorgânicas (haletos de hidrogênio, fosfatos, óxidos de nitrogênio), bem como gases asfixiantes (monóxido e dióxido de carbono, ácido cianídrico) [3]. Além dos riscos à saúde humana, existe uma grande preocupação com relação à contaminação ambiental através desses subprodutos tóxicos gerados.

Atualmente existem várias normas que regulamentam a utilização de Retardantes de Chama em diversos materiais. Na Europa, a REACH

(*Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) e a BSEF (*Bromine Science Environmental Forum*) [4] são legislações que regulamentam a utilização de diversos compostos químicos, entre eles os compostos bromados devido à formação de dibenzofuranos e dioxinas que ocorre durante a combustão do material. Essas espécies são consideradas tóxicas devido sua estabilidade e capacidade de bioacúmulo em seres vivos[5].

A RoHS (*Restriction of the use of Certain Hazardous Substances*), também uma diretiva europeia que entrou em vigor em 2006, proíbe a utilização de diversas substâncias perigosas na fabricação de produtos, entre eles as bifenilas polibromadas e éteres difenil-polibromados.

Concordando com a regulamentação imposta, há uma grande necessidade do estudo de formulações que diminuam as quantidades de retardantes de chama tóxicos na matriz de Poliestireno de Alto Impacto, ou até mesmo substituam esses compostos por aditivos que não representem riscos a saúde humana ou ao meio ambiente.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: O Capítulo 3 dispõe a Revisão Bibliográfica, onde é feito um levantamento sobre cada um dos materiais utilizados na pesquisa bem como, a citação de trabalhos anteriores relacionados. O Capítulo 4 trata dos Materiais e Métodos onde se explicita os materiais utilizados durante a produção dos nanocompósitos e compósitos, e os métodos utilizados para a caracterização tanto das dispersões de látex/argila quanto das formulações finais de nanocompósitos e compósitos. O Capítulo 5 apresenta os Resultados e Discussão. Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as Conclusões e o Capítulo 7, as Referências Bibliográficas.

2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho podem ser classificados em gerais ou específicos.

Objetivos Gerais:

- Produzir nanocompósitos de Poliestireno de Alto Impacto utilizando diferentes rotas de incorporação e teores de retardantes de chama convencionais, visando à diminuição do teor de DECA/AO;
- Produzir compósitos de Poliestireno de Alto Impacto com diferentes teores de retardantes de chama convencionais, visando à diminuição do teor de DECA/AO;
- Caracterizar através de ensaios de flamabilidade, análise microestrutural e propriedades mecânicas, as formulações de maior interesse.

Objetivos Específicos:

- Estudar as interações interfaciais entre látexes de poliestireno e a superfície da argila montmorilonita hidrofílica na dispersão seca;
- Investigar a influência da rota de incorporação de argila na flamabilidade do Poliestireno de Alto Impacto;
- Comparar o desempenho mecânico, microestrutural e flamabilidade do Poliestireno de Alto Impacto aditivado com diferentes teores de retardantes de chama convencionais e montmorilonita.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Matriz de Poliestireno de Alto Impacto

Do ponto de vista prático, os polímeros são extremamente versáteis e possuem alto valor tecnológico agregado, devido à baixa densidade e baixas temperaturas de processamento.

O Poliestireno de Alto Impacto (*HIPS ou high impact polystyrene*) é considerado um copolímero graftizado e um dos materiais mais importantes na classe dos polímeros, produzido através do processo de batelada a mais de 50 anos. O HIPS é um polímero que pode ser encontrado em várias composições que oferecem diferentes níveis de propriedades de impacto e processabilidade [6] ampliando a aplicação na área automobilística, em ferramentas e utensílios, móveis em geral, na área de telecomunicações, eletrônica, médica, embalagens, entre outros.

O HIPS é caracterizado por uma fase borracha, dispersa, e uma fase contínua de poliestireno. A reação inicia-se com a dispersão da fase borracha em estireno. Devido a sua baixa miscibilidade, o estireno forma microdomínios e representa a fase dispersa. Com o decorrer da reação e aumento da conversão do estireno (10% a 20%) inicia-se a inversão de fases, onde o poliestireno se torna a fase contínua e o polibutadieno a fase dispersa.

As propriedades físicas do material final são determinadas por variáveis como o nível da graftização, massa molar e morfologia da partícula [7].

O poliestireno de alto impacto possui algumas desvantagens que justificam a utilização de aditivos [6]. Comparado com os materiais poliméricos cristalinos, pode-se citar algumas,

- Baixa resistência a altas temperaturas;
- Alta permeabilidade de oxigênio;
- Baixa estabilidade frente à luz ultravioleta;
- Baixa resistência química;
- Alta resistência ao impacto.

A aplicação deste polímero em diversos materiais e revestimentos requer a incorporação prévia de aditivos como retardantes de chama, devido sua alta inflamabilidade. Os retardantes de chama comumente utilizados para

aplicação no HIPS são os organohalogenados aromáticos tais como, hexabromociclododecano, deca- e octabromodifenil éter, etileno bis-tetrabromoftalimida, parafinas cloradas e fosfatos como o tris(tribromoneopentil) fosfato[8].

Além dos retardantes de chama orgânicos, são utilizados também alguns compostos inorgânicos como argilas minerais tratadas ou não tratadas organicamente, hidróxidos e óxidos metálicos.

3.1.1. *Ciclo de Combustão de Polímeros*

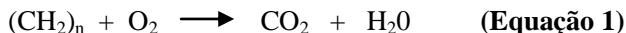
Polímeros iniciam sua degradação térmica quando expostos a uma fonte de calor. O primeiro estágio consiste na liberação dos primeiros voláteis, partindo da matéria. Quando o ar entra em contato com esses gases, ocorre a ignição, crescimento da chama (350°-500°C), pico alto (900°-1000°C) e finalmente decaimento e extinção da chama [9].

O calor envolvido na ignição precisa ser suficiente para garantir a decomposição do polímero e suprir a energia requerida para manter a concentração de combustíveis voláteis dentro dos limites de flamabilidade para o sistema, o que é chamado de *ciclo de combustão auto-sustentável* [10,11]. A Figura 1 demonstra um esquema do ciclo e as fases envolvidas.

O ciclo de combustão de polímeros é caracterizado por duas importantes fases: a fase condensada e a fase gasosa.

As interações que ocorrem na fase condensada são as responsáveis pelo início do ciclo de queima de um material.

A degradação do polímero ocorre via processos radiculares com a formação de espécies não voláteis e macrorradicais de baixa mobilidade [12]. A combustão completa é caracterizada pela queima completa da matriz polimérica, resultando em dióxido de carbono e água, conforme a equação 3:



A atividade de muitos retardantes de chama está limitada a fase condensada. Partículas de argilas minerais lamelares, por exemplo, atuam como barreira de gases e reduzem a temperatura do compósito dissipando o calor.

A fase gasosa é onde se concentram os gases provenientes da combustão do polímero. Polímeros, como outros combustíveis, durante a pirólise produzem diversas espécies de cisão capazes de reagir com o oxigênio presente na atmosfera.

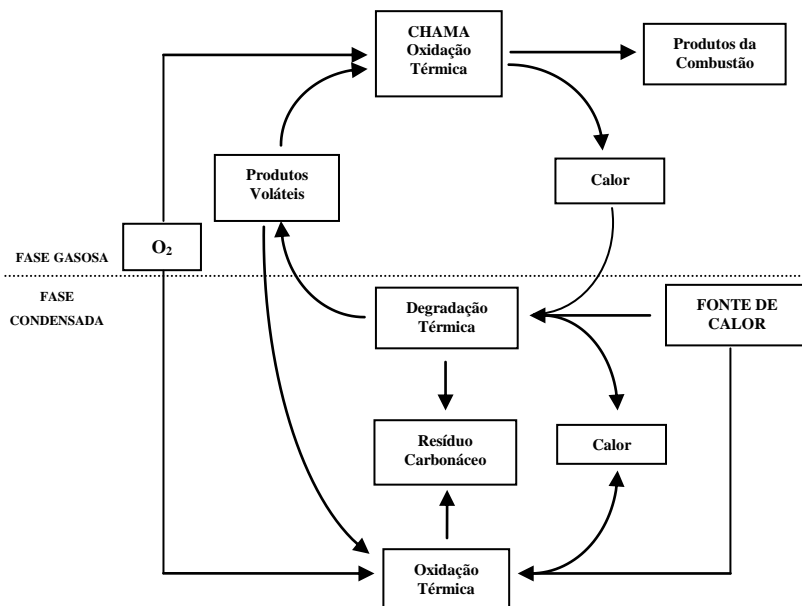
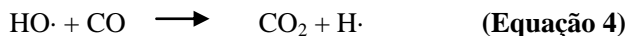
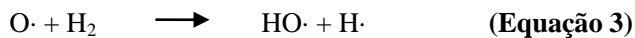
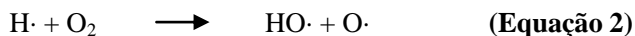


Figura 1: Representação esquemática do ciclo de combustão de polímeros

Com a permeação dos gases atmosféricos, reações de dehidrogenação ocorrem originando radicais $H\cdot$, $OH\cdot$ e $O\cdot$, extremamente reativos e que impulsionam a formação da chama [13]. Algumas reações podem ser citadas para expressar esta etapa da reação:





3.2. Retardantes de Chama

Os retardantes de chama são classificados como aditivos ou compostos reativos que são adicionados à matriz polimérica durante o processo de incorporação, capazes de minimizar a tendência de queima de materiais. Três principais funções podem ser atribuídas aos retardantes de chama [9]:

- Modificação do processo de degradação térmica através da redução da quantidade de gases inflamáveis;
- Geração de espécies de decomposição que extinguem a chama através de reações com os radicais combustíveis;
- Redução da temperatura do material através da modificação da condução de calor, diminuição da permeabilidade gasosa ou ocorrência de reações endotérmicas.

Alguns aditivos são incorporados a resina previamente ao processo de polimerização, com a intenção de promover uma interação mais efetiva entre as estruturas moleculares, como é o caso das argilas.

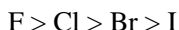
O mecanismo de ação desses aditivos pode ou não incluir reações químicas com a matriz. Os compostos halogenados, por exemplo, liberam elementos altamente reativos durante a queima que interrompem a reação de combustão oxidativa dos voláteis inflamáveis [9]. Já os compostos fosforados podem atuar como agentes de sinergia com organohalogenados [14], nitrogenados [15] ou ainda com óxidos metálicos (antagonismo) [16].

A incorporação de componentes ativos em um sistema pode implicar em um efeito adicional antagônico [17] ou sinérgico [18,19] ao sistema. Os agentes sinérgicos possuem a capacidade de melhorar o desempenho de um aditivo, previamente incorporado a matriz [10, 13 e 20]. Esses agentes produzem sistemas mais eficientes tornando possível a redução da quantidade de retardantes de chama necessário para promover desempenho satisfatório.

3.2.1. Compostos Organohalogenados

Durante a combustão de um polímero ocorre a liberação de uma mistura de gases voláteis e polímero degradado. Esses gases combustíveis sustentam a chama durante a degradação térmica do polímero.

Os compostos halogenados são utilizados para diminuir a flamabilidade de um polímero. Durante a queima, o elemento halogênio é abstraído da molécula orgânica para participar das reações na fase vapor e/ou condensada. A temperatura de decomposição do retardante de chama halogenado, por sua vez, está relacionado a energia de ligação carbono-halogênio, na molécula. Avaliando essas forças de ligação é possível ordená-los conforme sua estabilidade [21,22]:



Sendo assim, compostos baseados em iodo não são suficientemente estáveis e compostos contendo flúor, são estáveis demais para serem usados comercialmente. Bromo e cloro formam compostos relativamente estáveis, e são por esse motivo, utilizados como base de retardantes de chama.

Os compostos aromáticos bromados são bastante estáveis especialmente quando a substituição no anel aromático é completa. Para os compostos aromáticos clorados verifica-se, para o mesmo caso uma estabilidade térmica muito alta, representando baixa eficiência quanto à saída desse elemento da molécula hospedeira e consequentemente menor eficiência de reatividade [23].

Para aplicação em polímeros estirênicos, diversos retardantes de chamas são encontrados comercialmente, com diferentes teores de bromo na molécula [24].

3.2.1.1. Decabromodifenil Éter ($C_{12}Br_{10}O$ -DECA)

O decabromodifenil éter, ou *bis (pentabromofenil) éter*, é um pó branco, tradicionalmente utilizado como aditivo de retardância de chama em poliolefinas. Sua atividade está diretamente relacionada ao teor de bromo na molécula (83%) e ao grau de afinidade com compostos orgânicos. Seu ponto de fusão/amolecimento se dá em torno de 305°C e apesar da boa estabilidade térmica não é adequado para aplicações que exigem exposição à luz [8]. A Figura 1, abaixo, apresenta a estrutura química molecular do decabromodifenil éter.

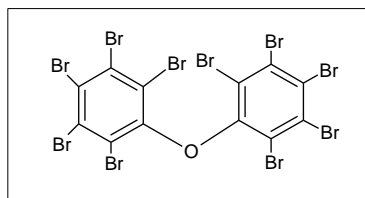


Figura 2: Estrutura molecular do Decabromodifenil Éter

Atualmente, composições do par decabromodifenil éter/trióxido de antimônio são amplamente utilizados. As formulações mais comuns utilizadas para do DECA, na presença de um agente de sinergia é 12% para 4% [25], respectivamente, para atingir classificação V-0 no teste de flamabilidade UL94.

Apesar da necessidade de pequenas quantidades de DECA para torná-lo eficiente frente à chama, há uma preocupação grande devido à possibilidade de liberação de dioxinas e dibenzofuranos bromados durante o processo térmico (incêndios, produção ou reciclagem do plástico) [26,27].

Jakab *et.al.* (2003) avaliaram as espécies formadas durante a decomposição de decabromodifenil éter (na presença ou não de agentes sinérgicos) através de pirólise, constatando a presença de diversas espécies de dibenzofuranos polibromados [20].

Um estudo realizado por Moller *et.al.* (2001) [28] mostrou que poliestireno de alto impacto contendo DECA e sujeito a uma aceleração termoxidativa de envelhecimento, não apresentou perda do aditivo para o meio. Esse fato torna o polímero reciclável, pois não há mudança em suas

propriedades físicas. Por outro lado, Ebert e Bahadir (2003) [29] detectaram níveis de dibenzofuranos e dioxinas polibromados nas proximidades da extrusora utilizada no processamento de reciclagem e observaram que agentes de sinergia ou água podem catalisar a formação dessas espécies.

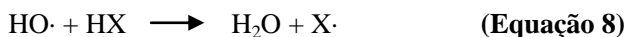
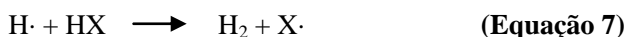
Assim como outros aditivos e segundo Sprengle e Southern (1981) [30], a solubilização do decabromodifenil éter na matriz de poliestireno de alto impacto tende a aumentar com o aumento do tempo e da temperatura de processamento a que é submetido.

3.2.1.1.1. Mecanismo de Ação do Decabromodifenil Éter

Para que possa diminuir ou até cessar a combustão é necessário que as reações de Equações 3, 4 e 5, acima, sejam interrompidas. Os retardantes de chama de base halogenada possuem um efeito inibidor no mecanismo da fase gasosa, por conterem elementos altamente reativos que, devido a sua elevada eletronegatividade, competem com os radicais e com os gases que permeiam o material.

Os produtos de degradação do polímero e do retardante de chama halogenado recombina-se através de sucessivas reações exotérmicas para formar, entre outros, espécies HX.

Os haletos de hidrogênio (HX) reagem com as espécies $H\cdot$ e $HO\cdot$ presente na chama, produzindo uma quantidade menor de radicais reativos, halogenados, [31-33]:



Essas reações de combinação ocorrem via processos radiculares, então a taxa de reação e o calor produzido por elas dependem diretamente da concentração e reatividade dos radicais [22].

Autores [34,35] sugerem ainda que os compostos halogenados atuam na fase condensada, alterando a densidade e dificultando a transferência de massa combustível para a fase gasosa.

3.2.2. Compostos Inorgânicos

3.2.2.1. Trióxido de Antimônio (Sb_2O_3 - AO) – Agente de Sinergia

O trióxido de antimônio é um mineral do sistema ortorrômbico, chamado *valentinite* de peso molecular 291,52g/mol e ponto de fusão próximo de 655°C.

Diversas regiões possuem jazidas de valentinite sendo exploradas, as mais significativas são na costa oeste dos EUA, México e em vários países europeus [36].

A combinação clássica entre óxido de antimônio e retardantes de chama organohalogenados é objeto de estudos desde 1950. Sua ação é comprovada por vários autores [20,37,38] que evidenciaram a formação de espécies (estáveis ou intermediárias) Sb-halogenados ou SbO-halogenados.

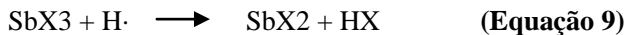
O trióxido de antimônio é utilizado em formulações principalmente como agente de sinergia com compostos bromados, sendo usualmente adicionado de 3% - 6% (em peso) [39]. Testes laboratoriais de flamabilidade [40] indicam que a razão ótima de halogênio/antimônio, para vários polímeros é 3:1.

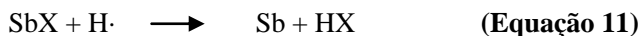
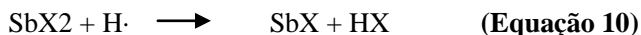
3.2.2.1.1 Mecanismo de Ação de Sinergia do Trióxido de Antimônio

Além dos produtos de decomposição do polímero e do Retardantes de Chama halogenado, espécies provenientes do trióxido de antimônio também participam das reações na fase gasosa.

Os radicais intermediários $X\cdot$, provenientes das Equações 6 e 7, acima, se combinam com o trióxido de antimônio em uma segunda etapa. Os oxi- ($SbOX$) e tri-haletos de antimônio (SbX_3) são formados na fase condensada através da reação com o retardante de chama halogenado [12,41] e responsáveis pela transferência do halogênio e antimônio para a fase gasosa, onde são reativos.

Os haletos metálicos voláteis possuem uma ação inibidora superior comparada aos haletos de hidrogênio. Além disso, os haletos metálicos reagem sucessivas vezes, retornando a óxidos e liberando haletos de hidrogênio, como mostram as reações abaixo [12,42]:





As partículas de óxido ou hidróxido de antimônio pode ainda recombinar radicais através da chamada “wall effect”: [9]



Através dessa sequência de reações, é possível explicar o mecanismo de inibição de chama pelo efeito sinérgico. O fornecimento à chama, de óxidos metálicos juntamente com haletos de hidrogênio auxiliam no mecanismo que antes continham somente as espécies retardantes proveniente do decabromodifenil éter.

A chama é extinta devido ao consumo do combustível disponível e ausência de radicais reativos que mantinham o ciclo de combustão.

3.2.2.2. Hidróxido de Alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

O hidróxido de alumínio é um mineral encontrado na natureza como *gibbsita* ou obtido da *bauxita* através de um processo químico desenvolvido pela Bayer [43], em 1888.

O hidróxido de alumínio é um dos aditivos com capacidade retardante de chamas mais utilizado, representando mais de 50% do montante (em massa) total consumido mundialmente. Esse consumo se deve ao baixo custo, comparado com os sistemas halogênio-antimônio e

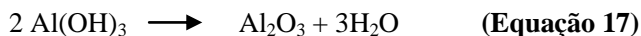
fosforados [44], além do fato de ser facilmente manuseado e apresentar baixos riscos a saúde humana ou ao meio ambiente.

A perda de massa inicia-se em aproximadamente 200°C através de uma decomposição endotérmica que envolve os grupos hidroxila e liberação de água. A endotermicidade dessa reação certamente faz parte do modo de ação do hidróxido de alumínio [45]. Alguns autores [46,47] citam ainda que o hidróxido de alumínio, por ser considerado um ácido de Lewis, pode catalisar a dehidrogenação de polímeros facilitando a formação de uma camada carbonácea (*charring*) que atua como barreira de calor na matriz.

O hidróxido de alumínio é um aditivo bastante utilizado como retardante de chama devido a sua baixa liberação de fumaça durante a queima. Além disso, os gases liberados possuem níveis de toxicidade e capacidade corrosiva muito inferior aos concorrentes halogênio/antimônio. Para atingir um efeito considerável pode ser encontrado em formulações que variam de 10% - 75% (em massa), dependendo do polímero e da aplicação. Na ausência de compostos halogenados pode ser encontrado com até 65%, porém, a altas concentrações de hidróxido de alumínio, o material apresenta um aumento de viscosidade e um impacto negativo nas propriedades mecânicas [48].

3.2.2.2.1. Mecanismo de Ação do Trióxido de Alumínio

O trióxido de alumínio é reativo tanto na fase condensada quanto na fase gasosa, durante o processo de combustão. Por esse motivo ele é utilizado para supressão do calor de combustão e da fumaça. O principal mecanismo do trióxido de alumínio, na fase condensada é a absorção de calor quando o mineral sofre decomposição. O trióxido de alumínio sofre reação endotérmica de decomposição entre 220 e 400°C:



Essa reação ocorre através da absorção de aproximadamente 1 kJ de calor por grama de material. Além disso, autores [7,49] acreditam que o vapor de água formado pela reação, possa diluir os gases inflamáveis que partem da matriz polimérica, além de restringir a passagem de oxigênio pela propriedade de barreira superficial.

3.2.3. Argilas

Comercialmente, existem vários tipos de nanopartículas disponíveis que podem ser incorporados na matriz polimérica para formar nanocompósitos.

As nanopartículas podem interagir física ou quimicamente com a matriz, a depender da aplicação do material. Na classe dos argilominerais, os filossilicatos são os mais utilizados para agregar melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira à permeabilidade de gases.

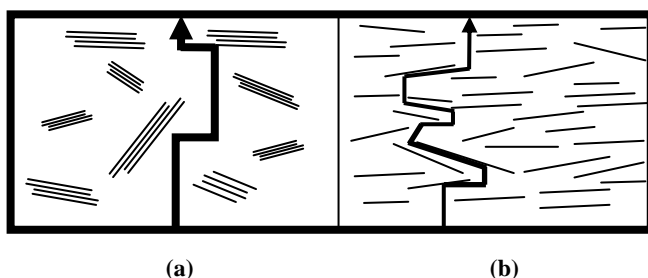


Figura 3: Representação esquemática do percurso de gases no interior do material. Caminhos (a) sem barreiras e (b) tortuoso

As argilas da classe dos filossilicatos possuem a capacidade de reorganização devido a sua estrutura em camadas ou lamelas. A Figura 2, acima explicita o efeito de barreira promovido pela argila.

As argilas possuem morfologia cristalina, composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantém unidas por átomos de oxigênio presente em ambas as folhas [50]. A espessura destas folhas pode chegar a um nanômetro e suas dimensões laterais podem variar de 300 Å a vários microns. Em geral, as camadas lamelares nos filossilicatos possuem uma espessura da ordem de 1 nanômetro.

A Figura 3 mostra a estrutura cristalina da argila montmorilonita sódica.

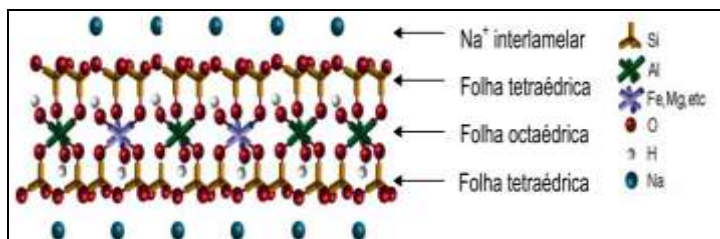


Figura 4. Estrutura cristalina em camadas de 2:1, mostrando duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica [51]

A bentonita (argila natural) é formada por alterações *in-situ* de cinzas vulcânicas. Nessa porção, encontra-se principalmente a montmorilonita [40] (60 a 80%), mas também se pode encontrar camadas misturadas de diferentes tipos de argila, ilita, caulinita, quartzo, zeólita e carbonatos.

Dentro da classe dos filossilicatos, as nanopartículas de montmorilonita são as mais amplamente utilizadas para diversos tipos de matrizes poliméricas e para muitas aplicações. Porém, devido ao caráter hidrofílico que estas argilas apresentam, possuem pouca ou nenhuma interação com as cadeias orgânicas encontradas nas matrizes poliméricas. Desta forma, frequentemente a argila hidrofílica precisa ser tratada com compostos que possuem caráter bipolar, que se comportam como uma molécula de surfactante entre as camadas. O tratamento orgânico [50] é tipicamente realizado via troca iônica entre cátions inorgânicos da superfície da argila com o cátion orgânico desejado.

3.3. Compósitos Poliméricos

A utilização de compósitos poliméricos tem crescido muito desde a década de 60 com aplicações em áreas como aeroespacial, aeronáutica, automobilística, civil, artigos esportivos e de consumo em geral. O consumo desses materiais cresceu cerca de 30 vezes e continuará crescendo. Entre os maiores mercados consumidores destaca-se o de transporte e construção civil.

Em geral, os compósitos são materiais constituídos por duas fases distintas que ao serem misturados provêm características melhoradas ao

material de origem. De forma geral, os compósitos podem ser caracterizados pelas seguintes propriedades [53]:

- A fase de reforço está incorporada em uma fase contínua;
- A fase de reforço e a matriz são materiais inicialmente separados, e incorporados através de processos específicos;
- As partículas da fase de reforço possuem tamanhos que variam de poucos a vários micrômetros;

Cargas de reforço como fibras de vidro, fibras de carbono e fibras de óxido de alumínio, por exemplo, são incorporadas as matrizes poliméricas, conferindo-lhes melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas.

Apesar de serem encontrados compósitos com diferentes tipos de reforços, esses materiais ainda apresentam problemas como baixa resistência mecânica, baixa tolerância ao impacto e propriedades anisotrópicas. Ao expor compósitos a altas temperaturas (acima de 400°C), a matriz orgânica se decompõe liberando calor, fumaça, fuligem e compostos voláteis tóxicos [9]. Esse comportamento deve-se ao tamanho das partículas de reforço, na matriz, bem como a qualidade de incorporação na mesma.

3.4. Nanocompósitos Poliméricos

A transição de micropartículas para nanopartículas produziu mudanças dramáticas nas propriedades físicas dos materiais. Os compósitos em nanoescala (nanocompósitos) possuem uma grande área superficial para um dado volume. Importantes interações físicas e químicas são governadas pelas superfícies e suas propriedades, assim, nanocompósitos podem apresentar características significativamente melhores do que os compósitos de mesma composição.

A ciência da nanoescala e as pesquisas tecnológicas estão progredindo conforme as técnicas de observação e modificação da matéria se aperfeiçoam. [54]

A criação destas estruturas de escala nanométrica permite controlar as propriedades fundamentais de materiais, como sua temperatura de fusão, propriedades magnéticas e até mesmo sua coloração, sem que se altere sua

composição química [55]. As propriedades e melhoras no desempenho dos nanomateriais são determinadas por suas dimensões, estruturas superficiais e interações interparticulares.

A introdução de nanopartículas inorgânicas, como aditivo dentro de um sistema polimérico, resulta na obtenção de nanocompósitos deste polímero. Em especial, a incorporação de partículas de argila modificada é conhecida a décadas. Em 1950, Carter *et.al.*[56] desenvolveram partículas cujas superfícies foram tratadas com bases orgânicas para servir de reforço em elastômeros de látex. Mais tarde, Nahin *et.al.*[57] promoveram a incorporação de argilas organofílicas em uma matriz de poliolefina.

Esses materiais apresentam melhores performances quando comparados aos materiais poliméricos tradicionais. Características multifuncionais [55] são atribuídas aos nanocompósitos poliméricos. São algumas delas:

- Resistência a umidade;
- Decréscimo da permeabilidade de gás e flamabilidade;
- Dissipação da carga;
- Resistência química;
- Acréscimo da biodegradabilidade de polímeros.

Através do controle ou alteração dos aditivos inorgânicos em nanoescala é possível maximizar as propriedades de reforço de sistemas poliméricos, ajustando-os aos requisitos de utilização nas diversas áreas.

A produção de um nanocompósito polimérico envolve muitas etapas. Após a seleção da matriz polimérica e das nanopartículas adequadas para uma específica aplicação, o próximo passo é determinar a rota apropriada para produção do nanocompósito desejado.

Alguns métodos de preparação podem ser empregados, segundo os materiais de partida e as condições do processo: [58].

Intercalação por fusão: este método não requer nenhum tipo de solvente e a argila, por exemplo, é misturada com a matriz polimérica sólida no estado fundido. Sob estas condições e, se a superfície lamelar é suficientemente compatível com o polímero escolhido, ele pode ser intercalado entre os espaços interlamelares e formar um nanocompósito intercalado ou esfoliado. O método de intercalação por fusão permite o uso de polímeros

que não são adequados para polimerização *in-situ* ou intercalação em solução.

Polimerização in-situ: Neste método, as camadas lamelares da argila são inchadas (preenchidas) com o líquido monomérico (ou solução do monômero), podendo ocorrer no espaço interlamelar, a formação do polímero. A partir deste estágio a polimerização pode ser iniciada por diferentes métodos como aquecimento, radiação ou através de um iniciador orgânico.

Intercalação do polímero em solução (para polímeros ou pré-polímeros): Esta técnica consiste em um sistema a base de solvente em que o polímero (ou um pré-polímero termofixo) seja solúvel e a argila possa ser expandida. Devido às fracas forças que mantêm unidas as lamelas da argila, um solvente adequado pode facilmente dispersar as nanopartículas. A argila é primeiramente expandida em um solvente como a água, clorofórmio ou tolueno. Quando a solução do polímero e argila são misturados, as cadeias orgânicas intercalam-se entre as lamelas, se organizando e “expulsando” o solvente do meio. Após a remoção do solvente, a estrutura intercalada permanece, resultando em nanocompósitos poliméricos.

Dispersão polímero/argila seguido de incorporação: Látexes são dispersões coloidais de polímero em meio aquoso, cujas nanopartículas geralmente esféricas, possuem diâmetro entre 30 a 500nm [51]. As nanopartículas de polímero podem assumir diferentes cargas superficiais, a depender do caráter do emulsificante (surfactante ou tenso-ativo) utilizado durante a etapa de polimerização em emulsão. Os materiais ditos tenso-ativos são constituídos por moléculas que possuem tanto partes polares como apolares (anfifílicas). Essas moléculas são altamente dinâmicas, pois possuem a capacidade de formarem camadas monomoleculares ao se adsorverem na interface entre dois líquidos imiscíveis [59]. Esse processo de adsorção é essencial para a polimerização em emulsão. Os emulsificantes podem ser classificados de acordo com a parte tenso-ativa da molécula:

(a) Surfactantes aniônicos: A molécula de emulsificante adquire caráter negativo após dissociação em água.

- Estearato de sódio - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16} \text{COO}^- \text{Na}^+$
- Dodecilsulfato de sódio - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{SO}_4^- \text{Na}^+$

(b) Surfactantes catiônicos: A molécula de emulsificante adquire caráter positivo após dissociação em água.

- Brometo de dodeciltrimetilamônio - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11} \text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Br}^-$

(c) Surfactantes não-iônicos: A molécula de emulsificante não adquire caráter eletrostático após dissociação em água. Sua adsorção é realizada através de sítios de afinidade ou polarizabilidade da molécula [59].

- Tweens (ésteres polioxietilênicos do sorbitol) - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8 \text{OH}$

As interações entre as duplas camadas elétricas bem como pH e força iônica do meio definem a estabilidade coloidal do sistema [59]. Neste método, a argila é previamente dispersa em meio aquoso, para favorecer um aumento no espaçamento basal. Em seguida, ocorre a adição do látex, cujo nanopartículas interagem com a superfície da argila de diferentes formas.

A enorme área superficial das nanopartículas é capaz de criar uma área de interação de interfaces muito maior que nos compósitos convencionais. A morfologia do material obtido após a produção da dispersão depende diretamente do grau de interação (homogeneização/dispersão) entre as fases presentes. A natureza destas interações pode ser dividida em três principais categorias [58]:

Estrutura em fases separadas (não intercaladas): são os chamados microcompósitos, em que não se observa uma estrutura intercalada, mas sim um compósito de fases separadas e com propriedades características.

Estrutura intercalada: nestas estruturas, a incorporação da matriz polimérica nos espaços interlamelares ocorre de tal forma que uma simples cadeia polimérica estendida exista entre o espaço. Nota-se também uma organização alternada polímero/camada inorgânica, separadas por alguns nanômetros.

Estrutura esfoliada: estruturas onde as camadas do silicato estão delaminadas e dispersos em uma matriz polimérica contínua. As lamelas esfoliadas no material podem ainda estar *ordenadas* ou *não ordenadas*. É o estado morfológico mais desejado para os nanocompósitos de polímero-argila, seguido das estruturas intercaladas.

A Figura 4 representa esquematicamente as morfologias observadas em nanocompósitos e silicatos lamelares:

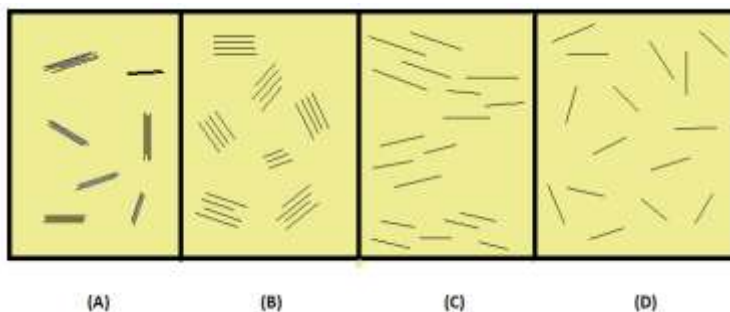


Figura 5: Diferentes tipos de morfologia para nanocompósitos de polímero/argila, (A) Fases separadas; (B) Intercalada; (C) Esfoliada ordenada e (D) Esfoliada não-ordenada.

No início da década de 90, a *Toyota Central Research Laboratories* (Japão) publicou um trabalho de síntese do Nylon-6, em que uma quantidade pequena de nanopartículas resultou em um material com significativo aumento nas propriedades térmicas e mecânicas [60].

Em estudos de avaliação do comportamento frente a propriedades de retardantes de chama, permeabilidade de voláteis combustíveis, aliado as propriedades de resistência ao impacto e tenacidade de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)/argila montmorilonita apresentam representativas melhorias, se comparado aos nanocompósitos de poliestireno, apesar de haver incompleta esfoliação devido a alta viscosidade média gerada pelo polibutadieno [60].

Olivares *et.al.* (2008) [61] também obtiveram nanocompósitos através de intercalação por fusão para avaliar a taxa de queima do material, observando que ao contrário do que era a esperada, esta taxa aumentou com o aumento da quantidade de argila devido a diminuição da viscosidade do

meio. No mesmo trabalho os autores mostram que, quanto maior a quantidade de nanopartículas no sistema, menor é a temperatura de decomposição.

Já em estudos de flamabilidade, Zhang *et.al.* (2005) [62] utilizaram HIPS comercial para produção de nanocompósitos através da intercalação da matriz fundida. As análises obtidas através do calorímetro de cone mostraram que os nanocompósitos exibiram considerável redução da flamabilidade do polímero em termos de taxa de liberação de calor. As análises dos resíduos de queima indicaram que as estruturas intercaladas formadas, eram compostas de estruturas em *redes* devido à separação das camadas de silicato, que por sua vez desempenharam um papel importante na proteção da matriz polimérica (aquecimento e escape de voláteis).

Wilkie *et.al.*(2006) [63] já haviam estudado a redução do pico da taxa de calor liberado para quatro diferentes polímeros estirênicos (PS, HIPS e ABS), concluindo que todos os nanocompósitos mostraram boa redução do pico de taxa de liberação de calor com carga de 5% de nanopartículas, e que estes valores são comparáveis aos melhores valores obtidos, já publicados, para cada um dos sistemas poliméricos.

A utilização de argila montmorilonita hidrofílica sódica sem tratamento orgânico prévio, bem como de emulsões cujo meio dispersante é água, dispensando a utilização de solvente no processo, tornam a metodologia ecologicamente viável ao mesmo tempo em que produzem nanocompósitos de grande eficiência.

3.4.1. Mecanismo de formação dos Nanocompósitos látex/argila

Os mecanismos que levam a formação de agregados polímero/argila têm sido pouco explorados. Porém, algumas hipóteses têm sido abordadas na tentativa de explicar a formação desses nanocompósitos.

Recentemente, Valadares *et.al.*[51] propuseram um mecanismo de adesão borracha natural/argila montmorilonita sódica. Esse modelo nos servirá de base para a descrição da formação de nanocompósitos poliestireno/argila montmorilonita sódica.

Grande parte das substâncias adquire carga elétrica superficial quando postas em contato com o meio polar, por exemplo, aquoso. O surgimento dessas cargas pode ser originado por ionização ou adsorção de íons.

Na primeira etapa do processo a água promove um inchamento (ou solvatação) das camadas de argila, hidratando não só os grupos aniônicos presente nas lamelas como também os cátions presentes nos espaços interlamelares.

Segundo a teoria de Gouy-Chapman, a dupla camada elétrica é a região que envolve as partículas, sendo constituída por duas regiões [59], a *interna* que incluem os íons adsorvidos na partícula e a *difusa* na qual os íons são encontrados distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas (eletroneutralidade) e o movimento térmico, conforme Figura 29:

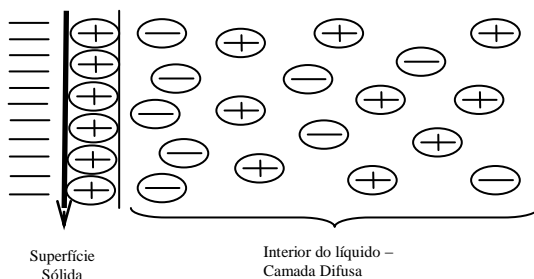


Figura 6: Representação esquemática da dupla camada elétrica difusa de Gouy-Chapman.

Na segunda etapa do experimento, o látex aniônico de poliestireno é adicionado ao sistema promovendo a interação entre as nanopartículas aniônicas de polímero, nanopartículas negativamente carregadas de argila e os cátions presente na solução.

A interação entre as partículas é definida pela combinação das energias de repulsão (interação entre as duplas camadas) e de atração (van der Waals) entre elas. A resultante dessas forças define a barreira de energia entre as partículas de um sistema e determina sua estabilidade coloidal.

Na terceira e última etapa, durante a secagem, conforme a água é evaporada, ocorre uma aproximação e uma deformação das partículas de látex formando uma estrutura de partículas de polímero e argila, entrepostas. Nesse estágio as forças repulsivas são superadas ocorrendo agregação.

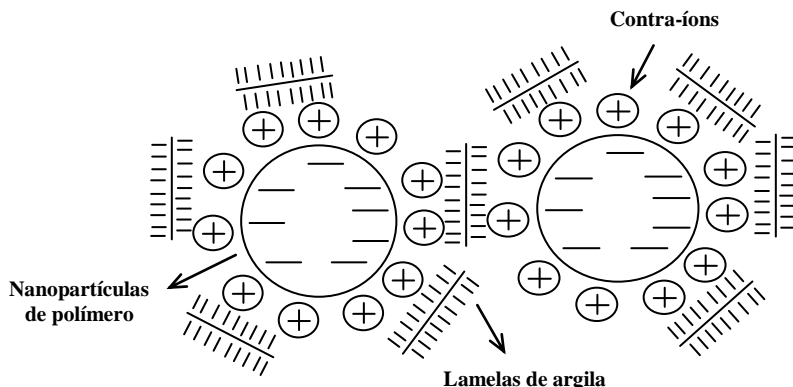


Figura 7: Morfologia dos aglomerados de polímero/argila, após secagem.

A carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

Em um campo elétrico aplicado, como na técnica da microeletroforese, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento (Shear plane) entre essa unidade e o meio que a circunda é chamado *potencial zeta* [64], representado universalmente pela letra grega zeta, ζ . O comportamento eletrocinético depende do potencial na superfície do plano de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução de eletrólito, como mostra a Figura 8.

Os fatores que afetam o valor de ζ podem ser a concentração de agentes modificadores de superfície em geral tais como tenso-ativos, força iônica e a concentração de íons determinantes do potencial, como o pH. Quando a concentração dessas substâncias leva o potencial zeta à zero, esse ponto define o potencial zero de carga (PZC). O ponto zero de carga é uma medida importante e está diretamente relacionada à estabilidade.

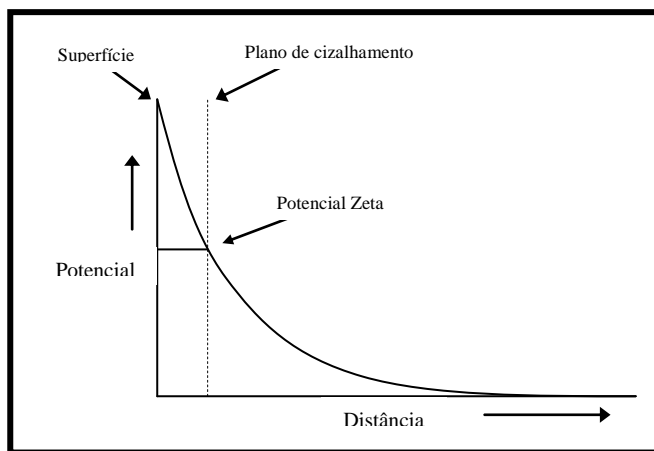


Figura 8: Localização do plano de cisalhamento – Potencial Zeta

O potencial zeta pode ser usado para estimar o efeito da carga da partícula em fenômenos como o comportamento na agregação, o escoamento, a sedimentação e a filtração [65].

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizada argila montmorilonita hidrofílica sódica (Cloisite- Na^+) e argila organofílica (Cloisite 10A) ambas fornecidas pela Southern Clay Products. O Poliestireno de Alto Impacto foi produzido e cedido pela INNOVA S/A.

Os surfactantes utilizados foram o não iônico Triton X-305 (Dow), catiônico Brometo de Dodeciltrimetilamônio (Sigma) e aniônico Dodecilsulfato de Sódio (Nuclear).

Como retardantes de chama utilizaram-se o Decabromodifenil Éter, de nome comercial Saytex 102E (Albemarle Corporation) e o Trióxido de Antimônio, fornecido pela FORMIQUÍMICA. O Hidróxido de Alumínio foi fornecido pela J.Reminas.

A Extrusora Mono-Rosca de 14 mm L/D 30, modelo LAB 16, foi adquirida da fabricante AX PLÁSTICOS. A moagem do material proveniente da extrusora foi realizada através de um Moinho granulador vertical, da marca SEIBT modelo MGVS 4/85.

Os látexes foram analisados através de um Nano S e Zeta Nano S, modelo MPT-2, ambos da MALVERN Instruments. Na dispersão argila e solução de surfactante utilizou-se um aparelho de ultrassom da Unique, modelo Ultra Cleaner 750. Para a produção das dispersões utilizou-se um homogeneizador tipo rotor estator Ultra Turrax, modelo IKA T25.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Nanocompósitos

Os estudos de dispersão englobam uma série de detalhes acerca das interações interfaciais que nem sempre são completamente conhecidas. Realizou-se então um pequeno estudo acerca das interações eletrostáticas entre látex e argila montmorilonita hidrofílica. Os nanocompósitos poliméricos resultaram de uma sequência de etapas de dispersão e incorporação que tiveram por objetivo obter a melhor estrutura morfológica da argila lamelar, em matriz polimérica.

Dispersão de argila/solução de surfactante: O primeiro passo foi estudar as interações entre a superfície da argila e as moléculas de surfactante em solução aquosa. Para isso, preparou-se soluções de diferentes surfactantes que a seguir foram misturadas à dispersão de argila montmorilonita hidrofílica sódica, na relação 5:1, conforme mostra o diagrama abaixo:

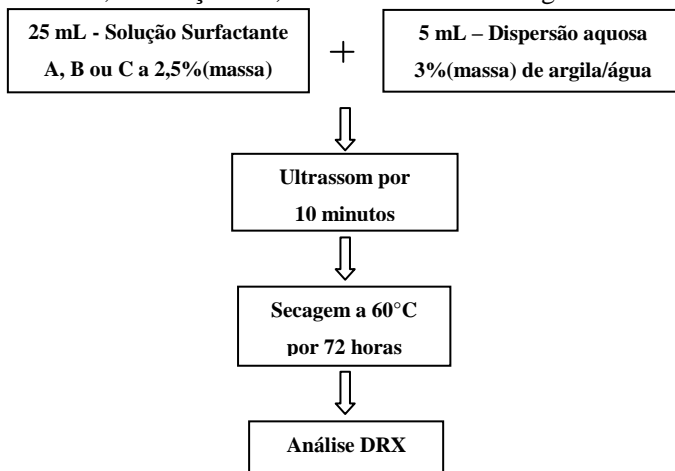


Figura 9: Diagrama esquemático do experimento realizado. Os surfactantes **A**-Aniônico, **B**-Catiônico e **C**-Não iônico

A análise de difração de Raios-X permitiu a observação do grau de intercalação de cada tipo de surfactante frente à superfície de argila.

Dispersão de argila/látexes de Poliestireno: Esta etapa consistiu na produção de látexes de poliestireno via polimerização em emulsão, utilizando emulsificantes aniônico, catiônico e não iônico e a incorporação em dispersão aquosa de argila.

As dispersões foram preparadas em duas etapas básicas. A primeira etapa consistiu da homogeneização de água destilada e argila hidrofílica através de dispersor mecânico por um período de 2 minutos a 13000 rpm. Na segunda etapa adicionou-se a essa dispersão o látex de poliestireno (teor de sólidos de 14,1%) previamente sintetizado, deixando-se a 16000 rpm por

3 minutos. O produto foi então levado à estufa de convecção forçada onde permaneceu por 48 horas a 60°C.

Análises de difração de Raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de transmissão forneceram informações estruturais e morfológicas do produto seco.

Dispersão de argila/látex de Poliestireno Aniônico: A avaliação dos diferentes tipos de emulsificantes com relação às estruturas formadas no filme seco permitiu a escolha do látex de poliestireno que seria utilizado para dar prosseguimento ao estudo. Desta forma, elaborou-se diferentes concentrações de argila e látex (Tabela 1) com o objetivo de avaliar o grau de interação interfacial e a dependência das variáveis na morfologia final do filme formado. Os filmes secos foram submetidos à análise de difração de Raios-X.

Tabela 1: Formulações das dispersões água/argila/látex PS estudados (% em peso)

| Formulação | %Argila/Água | Polímero/Argila |
|------------|--------------|-----------------|
| AL01 | 1,00 | 10,0 |
| AL02 | 1,00 | 5,0 |
| AL03 | 3,00 | 5,0 |
| AL04 | 3,00 | 10,0 |
| AL05 | 5,00 | 10,0 |
| AL06 | | |
| AL07 | 5,00 | 5,0 |
| AL08 | 1,00 | 10,0 |

Incorporação da dispersão de argila/látex em Poliestireno de Alto Impacto: Esta etapa teve por objetivo estudar a estrutura morfológica final adquirida pela argila no interior da matriz polimérica. Na metodologia de intercalação por fusão, os filmes macerados foram incorporados ao poliestireno de alto impacto através de uma extrusora mono-rosca. As zonas

de temperatura variaram de 190°C a 210°C, com rotação constante de 45 rpm. O primeiro processamento (passagem do material através da rosca) é caracterizado pela limpeza e saturação da formulação, ou seja, a rosca é preenchida. Nessa etapa ocorre o descarte de cerca de 30% da formulação total e também a liberação de uma grande quantidade de gases pela fusão do material. A quantidade de material produzido variou entre 400g e 500g, dependendo das análises a que se destinariam. O segundo e o terceiro processamento garantem a ótima incorporação dos reagentes. As formulações produzidas nesta etapa estão descritas na Tabela 2, abaixo. Após esta etapa, o produto foi moído e submetido à análise de DRX.

Tabela 2: Formulações dos compósitos argila/látex PS/HIPS estudados (% em peso)

| Formulação | % argila ^a /HIPS |
|------------|-----------------------------|
| HAL01 | 3 |
| HAL02 | 3 |
| HAL03 | 3 |
| HAL04 | 3 |
| HAL05 | 3 |
| HAL06 | 5 |
| HAL07 | 5 |
| HAL08 | 5 |

^aHIPS:Poliestireno de Alto Impacto

Incorporação da dispersão de argila/látex e retardantes de chamas em HIPS: Os dados obtidos através da análise por difração de Raios-X das amostras antes e após a extrusão com HIPS foram comparados e avaliados. Esta etapa foi fundamental para determinação da formulação ideal de dispersão látex/argila, para incorporação via extrusão.

Em seguida, elaborou-se uma série de formulações (Tabela 3) que combinaram a dispersão argila/látex, com diferentes teores de compostos retardantes de chama, conforme a tabela abaixo:

Tabela 3: Formulações dos nanocompósitos estudados. (% em peso). Estudo da adição de dispersões com diferentes teores de argila e do par DECA/AO.

| Formulação | HIPS (%) | DECA ^b (%) | AO ^c (%) | AL03 ^d (%) | AL 04 ^e (%) | Látex ^f PS Puro (%) |
|------------|----------|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------|
| C01 | 64,8 | 6 | 2 | - | - | 27,2 |
| NC01 | 81,9 | - | - | - | 18,1 | - |
| NC02 | 75,3 | 6 | 2 | - | 16,7 | - |
| NC03 | 86,4 | 6 | 2 | - | 5,6 | - |
| NC04 | 64,8 | 6 | 2 | - | 27,2 | - |
| NC05 | 64,8 | 6 | 2 | 27,2 | - | - |
| NC06 | 73,3 | 7,5 | 2,5 | - | 16,7 | - |
| NC07 | 62,8 | 7,5 | 2,5 | - | 27,2 | - |
| NC08 | 71,3 | 9 | 3 | - | 16,7 | - |
| NC09 | 60,8 | 9 | 3 | - | 27,2 | - |

^bDECA:Decabromodifenil Éter; ^cAO:Trióxido de Antimônio; ^dAL03:Dispersão látex / argila 5:1; ^eAL04:Dispersão látex / argila 10:1; ^f PS:Poliestireno

O teste preliminar utilizado para verificar a eficiência do nanocompósito foi o ensaio de flamabilidade na vertical, UL94. Através dele pudemos descartar as formulações que não apresentaram um bom desempenho e definir as formulações que seriam caracterizadas e estudadas com maior aprofundamento. A partir deste ensaio, e avaliando os nanocompósitos que apresentaram resultados promissores, procedeu-se à caracterização referente à flamabilidade, à estruturação morfológica e às propriedades mecânicas.

Incorporação de argila via polimerização in-situ: Em paralelo produziu-se poliestireno de alto impacto através de polimerização em massa, incorporando-se argila organofílica (2,81 % em peso) Cloisite 10A, *in-situ*. A argila foi dispersa em solução monomérica de estireno e deixada sob agitação a 1000rpm e 30°C, durante 2 horas. Após esse período, a reação de polimerização seguiu sem demais modificações no método. O produto foi

macerado e incorporado às formulações para extrusão, como segue na tabela abaixo:

Tabela 4: Formulações dos nanocompósitos estudados. (% em peso). Estudo da eficiência da incorporação *in-situ*.

| Formulação | [§] HIPSin (%) | DECA (%) | AO (%) |
|------------|-------------------------|----------|--------|
| NHis1 | 92 | 6 | 2 |
| NHis2 | 88 | 9 | 3 |

[§]HIPSin:Poliestireno de Alto Impacto com argila incorporada *in situ*

Os corpos de prova foram avaliados através do ensaio de flamabilidade na vertical, UL94.

4.2.2. Compósitos

Os compósitos foram produzidos sem qualquer tratamento prévio dos seus componentes. As extrusões também ocorreram em triplicata, seguido de moagem, preparação do corpo de prova e análise. As formulações definidas para os compósitos estão organizadas na Tabela 5 abaixo.

Conforme destacado anteriormente, os compósitos foram classificados previamente através da análise de flamabilidade UL94.

Os compósitos que apresentaram resultados satisfatórios para esta etapa do trabalho foram caracterizados com referência à flamabilidade, à termogravimetria e às propriedades mecânicas. Para facilitar a visualização, as formulações foram agrupadas em tabelas separadas, porém, durante a discussão dos resultados serão analisadas comparativamente de forma independente e aleatória.

Tabela 5: Formulações dos compósitos estudados (% em peso). Estudo do desempenho do par DECA/AO e Hidróxido de Alumínio.

| Formulação | HIPS (%) | DECA (%) | AO (%) | HA ^h (%) |
|------------------|----------|----------|--------|---------------------|
| HIPS Puro | 100 | - | - | - |
| C02 | 92 | 6 | 2 | - |
| C03 | 90 | 7,5 | 2,5 | - |
| C04 | 88 | 9 | 3 | - |
| C05 | 84 | 12 | 4 | - |
| C06 | 80 | 15 | 5 | - |
| C07 | 72 | 6 | 2 | 20 |
| C08 | 68 | 9 | 3 | 20 |
| C09 | 62 | 6 | 2 | 30 |

^h HA:Hidróxido de Alumínio

4.3. Métodos

A caracterização de nanocompósitos e compósitos envolvem dois principais processos: análise estrutural e morfológica e a determinação das propriedades do material.

A análise da estrutura é possível através de técnicas como a Microscopia Eletrônica de Transmissão e DRX, enquanto que as caracterizações das propriedades do material são dependentes da aplicação individual, como ensaios de calorímetro de cone e mecânicos.

4.3.1. Teste de Flamabilidade na Vertical

O teste de flamabilidade na vertical UL94, elaborado pela Underwriters Laboratories Incorporation (Northbrook, EUA), seguindo a norma ASTM D3801, permite a obtenção de informações acerca da resistência á chama de materiais plásticos.

O teste consiste na aplicação de uma chama de 20 mm de altura, a um corpo de prova de 125 mm de comprimento x 13 mm largura x 10 mm

espessura, preso verticalmente. Avalia-se o comportamento do material após a aplicação da chama quanto à:

- Propagação da chama;
- Tempo de duração da chama;
- Gotejamento;
- Incandescência.

Os ensaios de UL94 foram determinantes para o delineamento do trabalho já que após a extrusão, os corpos de prova eram moldados e, se em condições térmicas adequadas, eram rapidamente classificados.

Os testes de flamabilidade na vertical foram realizados em uma capela de flamabilidade, no Laboratório de Controle de Processos, ENQ/UFSC, sendo comum a todas as formulações realizadas neste trabalho.

4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração é a técnica mais utilizada para o estudo do grau de dispersão e morfologia de nanopartículas na matriz polimérica. Este método permite medir o espaço entre as lamelas da estrutura cristalina da argila, pelo uso da Lei de Bragg em que, se o comprimento de onda dos raios-X é conhecido e o ângulo θ determinado experimentalmente, os valores d podem ser calculados [52].

A intensidade do raio difratado é medida como uma função do ângulo de difração 2θ e da orientação da espécie. A difração padrão é utilizada na identificação da fase cristalina e na medida das propriedades estruturais [56]. As informações obtidas desta análise, o decréscimo ou acréscimo dos espaços interlamelares, podem ser usadas para determinar o tipo de nanocompósito formado, como:

- Não Intercalado (sem variação em d ou espaço d decresce);
- Intercalado (o espaço d aumenta);
- Esfoliado (o espaço d está desordenado ou muito expandido para dar um sinal).

As medidas foram obtidas em um Difrátômetro Philips X'Pert com radiação de Cu K α 1 de $\lambda=1,54056$ Å. A varredura em 2θ foi feita a 0,01grau/2 segundos, no Laboratório de Caracterização Microestrutural, Departamento de Engenharia Mecânica desta universidade.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Embora algumas estruturas possam ser reveladas por difração de raios-X, a imagem direta das nanopartículas individuais pode ser obtida utilizando um microscópio eletrônico de transmissão. Esta técnica é única porque fornece a imagem real da distribuição atômica no nanocristal e sua superfície [58].

Um equipamento de MET moderno é composto por um sistema de iluminação, porta amostra, sistema de lentes objetivas, sistema de magnificação, um sistema de gravação de dados e um sistema de análise química [66]. A preparação de amostras é o detalhe mais importante na obtenção de imagens de boa resolução. A amostra precisa ser fina a ponto de ser transparente ao feixe de elétrons, sem danificações ou contaminações.

A técnica permite a observação, por exemplo, da dispersão da argila em amostras de nanocompósitos poliméricos e a morfologia observada pode determinar a natureza do material, como:

- Imiscível ou Não Intercalado: geralmente na forma de grandes tactóides de argila, partículas não dispersas;
- Intercalado: podem ser observadas as lamelas de argila ordenadas;
- Esfoliado: lamelas individuais e dispersas de argila.

Em geral, a microscopia eletrônica de transmissão mede características de dispersões de argila como a uniformidade e a presença de tactóides. No entanto, por não ser capaz de medir o espaço basal d da argila, é recomendável a combinação com a técnica de difração de Raios-X.

As análises de MET foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JEM 2100F de intensidade 100 kV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica desta universidade.

4.3.4. *Análise Termogravimétrica*

A termogravimetria baseia-se no acompanhamento da mudança de massa em função da variação de temperatura de programação controlada.

A amostra sólida pode sofrer uma taxa de aquecimento em geral, na faixa de 1 a 50°C/min. O equipamento é composto basicamente de uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás (inerte ou oxidante) [67].

As principais informações obtidas através dessa análise, para compósitos e nanocompósitos, são:

- Investigação da estabilidade térmica/degradação de materiais orgânicos ou inorgânicos;
- Estabilidade térmica/degradação em atmosfera inerte/oxidante/vácuo;
- Determinação teor de orgânico-inorgânicos em misturas.

Esses instrumentos podem ser usados em uma variedade de investigações como decomposição de argilas a altas temperaturas e identificação de polímeros através de seus parâmetros de degradação (temperatura, resíduos carbonáceos, gases envolvidos) [68].

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho TG/DTA 60-H Series da Shimadzu, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química, UFSC.

4.3.5. *Calorímetro de Cone*

O calorímetro de cone tem sido considerado o mais importante instrumento para avaliar propriedades como taxa de propagação de chama, taxa de liberação de calor e perda de massa além de medir liberação de fumaça e de gases tóxicos (monóxido de carbono entre outros) [55].

Seguindo a norma ASTM 1354, o ensaio baseia-se no princípio de que, a combustão efetiva de qualquer material orgânico está diretamente relacionada com a quantidade necessária de oxigênio para provocar sua combustão.

No centro do instrumento há um aquecedor radiante elétrico na forma de um cone. O corpo de prova de dimensões 100 mm x 100 mm x 5 mm de espessura é posicionado no centro e recebe um fluxo de calor de até

100kW/m². O fluxo de gases contendo os produtos da combustão é capturado por um sistema de exaustão que analisa a concentração de oxigênio presente, com precisão de 50 ppm. A taxa de liberação de calor, por exemplo, é determinada pela comparação da concentração de oxigênio inicial com o valor obtido quando a amostra é queimada. Este equipamento é utilizado para determinar importantes variáveis de incêndio, como:

- Taxa de liberação de calor (kW/m²);
- Calor efetivo de combustão (MJ/kg);
- Tempo de ignição(s);
- Taxa de perda de massa (g/s);
- Liberação de fumaça total (m²/m²).

Dados como massa resultante, taxa de crescimento da chama, dióxido e monóxido de carbono são dados adicionais que podem ser obtidos do equipamento durante o experimento [55].

A base de cada uma das amostras foi recoberta apenas com papel alumínio, sem a utilização de molduras. As análises de calorímetro de cone foram realizadas através de um fluxo de calor de 35 kW/m² e sob fluxo de exaustão de 24 L/s utilizando procedimento padronizado pela norma. O Calorímetro de Cone FFT Dual pertence à University of Dayton Research Institute, no estado de Ohio, EUA.

4.3.6. Ensaio de Tração

A determinação das propriedades mecânicas de um material pode ser obtida por uma série de ensaios realizados no próprio produto ou em corpos de prova de dimensões específicas. Assim como os demais ensaios, as dimensões dos corpos de prova bem como todas as condições para o procedimento de análise são regulamentadas por normas brasileiras ou internacionais. O ensaio de tração baseia-se na norma ASTM D 638 que consiste na aplicação de uma força na direção do eixo longitudinal que tende a alongar o material até sua ruptura. O equipamento então registra a força aplicada e relaciona com a deformação sofrida pelo material.

Os ensaios de tração permitem conhecer os limites de tração que suportam e o ponto em que se rompem [69].

Todas as deformações podem ser compostas de mudanças em seu comprimento ou ângulos, dependendo do material. Deformação [53] é definida como a diferença entre o comprimento inicial e final do material em teste.

A análise dos diagramas de tensão-deformação permite conhecer, entre outros, propriedades importantes do material como limites de resistência à tração e escoamento, deformação e força na ruptura.

Os corpos de prova foram injetados na forma de “gravata” com comprimento de 115 mm e espessura média de 3,2 mm sendo testados a velocidade de 5mm/min.

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios, modelo DL 10000, da fabricante EMIC, pelo Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas (IPAT), de Criciúma/SC.

4.3.7. Ensaio de Impacto Izod

O ensaio de impacto é um teste mecânico que avalia a tendência de um material a se comportar de maneira frágil. Este ensaio consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra quando submetida à ação de um esforço de choque, desferido por um peso em oscilação.

A energia absorvida pelo material é calculada através da altura inicial e final do pêndulo de massa conhecida. O aparelho possui um mostrador que registra apenas a diferença entre a altura final e inicial após o rompimento do corpo de prova. As dimensões dos corpos de prova e o ensaio de impacto Izod seguem a norma ASTM D256, tendo sido estabelecidas as dimensões de 64 mm x 12,7 mm x 5,0 mm de espessura, com entalhe em “V” de ângulo 45° e 2,54 mm de profundidade, no centro da peça.

Os valores de resistência ao impacto (RI), para cada corpo de prova foram calculados através da relação,

$$RI \text{ (J/m)} = Es - Et / t \quad \text{(Equação 18)}$$

onde, Es é o valor de energia lido para o corpo de prova, Et valor da energia do pêndulo sem corpo de prova e t a espessura, em metros, do corpo de prova ensaiado.

Os ensaios de impacto foram realizados em um aparelho de ensaio da EMIC, modelo AIC, no Laboratório de Análises do Departamento de Química, nesta universidade.

4.3.8. Diâmetro de Partícula e Potencial Zeta

O potencial zeta é uma medida do comportamento eletrocinético no plano de cisalhamento entre a superfície e o meio que o circunda. Essa medida é obtida através de análises de mobilidade eletroforética pela técnica de microeletroforese.

As amostras de látexes e argila foram dispersas em água (1%, massa) e imediatamente analisadas.

As medidas de diâmetro de partícula e potencial zeta foram realizadas em um aparelho da Malvern Instruments, modelo Nano ZS, no Laboratório A2D, no bloco A da Engenharia Mecânica.

5. Resultados e Discussão

5.1. Dispersão de argila/solução de surfactante

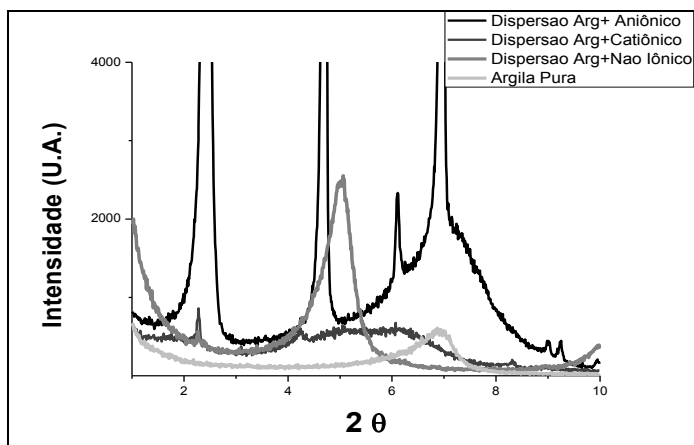
A primeira etapa do estudo consistiu na formação de filmes de argila montmorilonita hidrofílica sódica com diferentes tipos de surfactantes. A dispersão de argila em água foi preparada com 48 horas de antecedência, para que houvesse uma solvatação eficiente das lamelas de argila e o deslocamento dos cátions interlamelares. Após a mistura da dispersão argila/água com as dispersões de látexes, percebeu-se visualmente um comportamento de coagulação/floculação para a dispersão com látex catiônico, que aumentou com a ultrassonificação. Para os látexes aniônico e não iônico não se percebeu este efeito.

A análise de difração de Raios-X do sistema argila/surfactante (Figura 10) permitiu analisar as interações da superfície da argila com as moléculas de surfactante após a secagem.

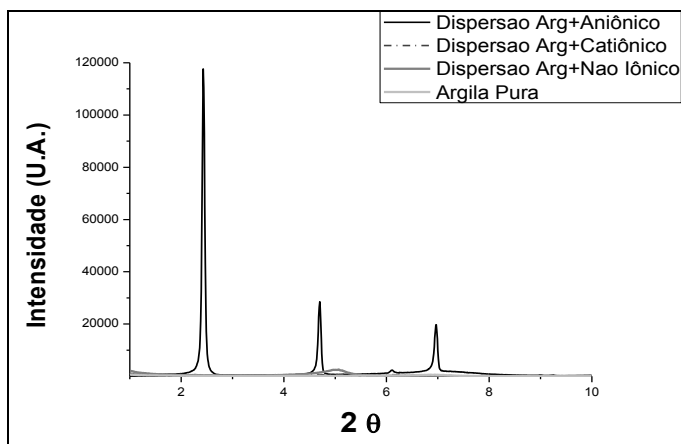
As curvas de difração de Raios-X das suspensões argila/surfactante apresentaram comportamentos bastante curiosos. Conforme pode ser visto nas análises de DRX, o surfactante não iônico parece ser adsorvido parcialmente sob a superfície da argila, causando um afastamento interlamelar pequeno a baixas concentrações do surfactante. No sistema argila/surfactante catiônico há a formação de uma monocamada de moléculas de DTABr sob a superfície da argila que a torna neutra e hidrofóbica. Nota-se um comportamento de intercalação/esfoliação maior devido à grande atração eletrostática entre eles. O comportamento de coagulação observado experimentalmente indica uma forte interação interfacial.

5.2. Dispersão de argila/látexes de Poliestireno

Anteriormente ao procedimento de dispersão, foram realizadas análises para elucidar a natureza da carga e diâmetro de cada componente. Conforme mostra a Tabela 6, os látexes de poliestireno aniônico e catiônico apresentaram valores de potencial zeta além da faixa de instabilidade coloidal (- 30mV a + 30 mV), e por este motivo encontravam-se estáveis em solução aquosa. Já o látex de PS não iônico apresentou pouca carga iônica ao redor de suas partículas, sendo estabilizadas provavelmente pela quantidade de surfactante que as rodeiam.



(a)



(b)

Figura 10: Difrátogramas de Raios-X para as dispersões de argila em solução aquosa de surfactantes. (a) Sobreposição aproximada das curvas e (b) Sobreposição geral das curvas.

Após avaliar as interações através de solução de surfactante puro, procedeu-se o estudo das dispersões argila/látex de Poliestireno com

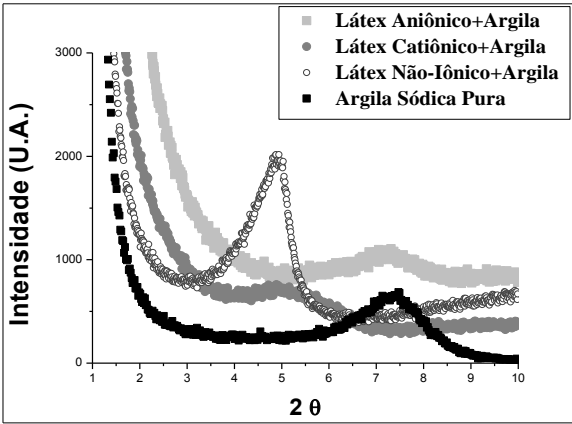
diferentes tipos de emulsificantes. Nesta etapa realizaram-se análises de difração de Raios-X, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 6: Diâmetro de partícula e potencial zeta dos látexes e argila utilizados

| | Látex PS ^a (aniônico) | Látex PS (catiônico) | Látex PS (não iônico) | Argila MMT ^b Sódica |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Diâmetro de Partícula (nm) | 90,39 | 77,78 | 94,84 | 883 |
| Potencial Zeta ζ (mV) | -66,8 | +48 | 0,0575 | -41,4 |

^aPS-Poliestireno; ^bMMT- Montmorilonita

A Figura 11 ilustra o comportamento dos látexes frente à argila montmorilonita sódica. Comparando-se o pico de intensidade para a argila de 7,33 (d=1,21 nm) com o comportamento observado na presença de látexes é possível afirmar que, para o látex de PS aniônico, houve um espaçamento basal pequeno comparado com os látexes catiônico e não iônico.



| Amostra | Ângulo (2 θ) | d (nm) |
|-------------------------|----------------------|------------------------|
| Argila | 7,33 | 1,20 ^{d(001)} |
| Látex Aniônico+Argila | 7,16 | 1,23 |
| Látex Catiônico+Argila | 4,89 | 1,80 |
| Látex Não Iônico+Argila | 4,91 | 1,80 |

^{d(001)} Distância basal original da argila pura

Figura 11 e Tabela 7: Análise de DRX para as dispersões de látex de PS em argila MMT hidrofílica

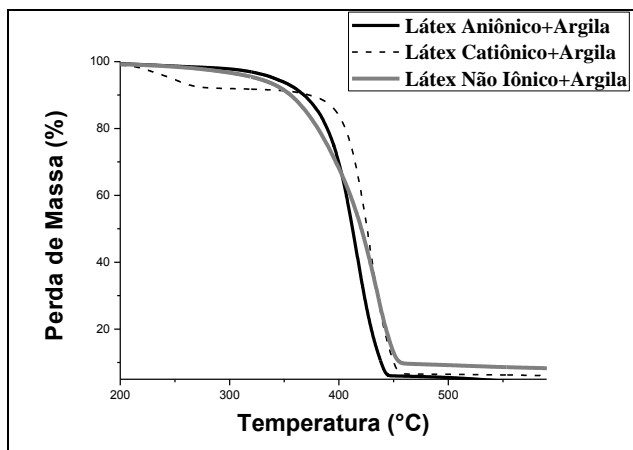
Esse comportamento deve-se principalmente ao fato da semelhança de cargas superficiais entre a argila montmorilonita e a carga conferida às nanopartículas de poliestireno pelo surfactante dodecilsulfato de sódio. Para o látex catiônico observou-se aumento do deslocamento do pico para ângulos menores e um decréscimo da sua intensidade, o que nos leva a relacionar o grau de interação das nanopartículas de poliestireno e a superfície da argila, resultado da compensação eletrostática esperada para este sistema. O comportamento de intercalação/esfoliação/coagulação já era esperado para esse sistema.

Para o sistema látex de PS não iônico e argila, observou-se um deslocamento do pico para menores ângulos, indicando um aumento do espaçamento basal pela adsorção das moléculas do surfactante, porém não efetiva o suficiente para provocar a esfoliação. Rossi *et.al.* e Levitz (2002) destacam que esse comportamento é esperado para os surfactantes não iônicos de pequena cadeia, e sugerem que um deslocamento maior do plano basal pode ser adquirido utilizando surfactantes de cadeias maiores ou em concentrações elevadas, porém abaixo da concentração micelar crítica (CMC) [70,71].

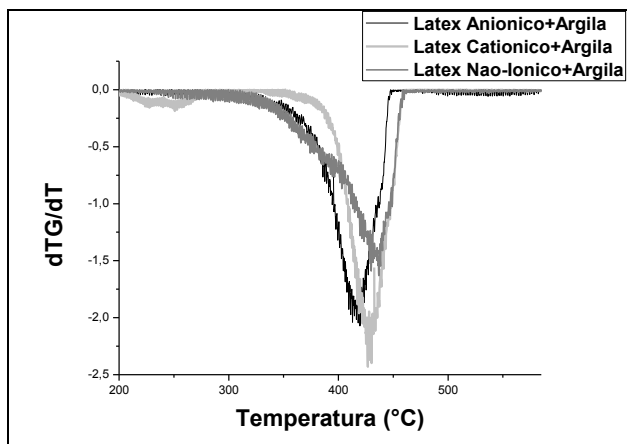
A análise termogravimétrica para os filmes (Figura 12) mostrou que os sistemas de látex aniônico e não iônico iniciaram sua perda de massa em aproximadamente 355°C, indicando uma perda gradativa do polímero à temperatura um pouco menor para o sistema não iônico.

O sistema de látex catiônico iniciou a perda de massa próximo de 215°C com um segundo pico de perda próximo de 380°C. Esse comportamento pode estar relacionado à alta interação do látex com a argila, e à alta condutividade térmica da argila em relação ao polímero, acelerando o início da degradação do poliestireno. O comportamento

adicional pode referir-se à estrutura de coagulação e aprisionamento de nanopartículas no aglomerado.



(a)



(b)

Figura 12: Análise termogravimétrica para as dispersões de látex de PS em argila.(a) Curva de perda de massa e (b) Derivada da curva de perda de massa

Por fim, as micrografias para os sistemas avaliam a morfologia das nanopartículas de argila e poliestireno no filme formado. A micrografia local (a) (Figura 13), apesar de pouco nítida, mostra que os aglomerados de argila possuem alguma interação com o látex aniônico. Um estudo similar, realizado por Valadares *et.al.* (2006), mostra que partículas de látex de borracha natural (carregadas negativamente) e a argila montmorilonita, após secagem, sofrem coesão eletrostática devido aos contra-íons presente no meio, formando uma espécie de “sanduíche” na interface [39].

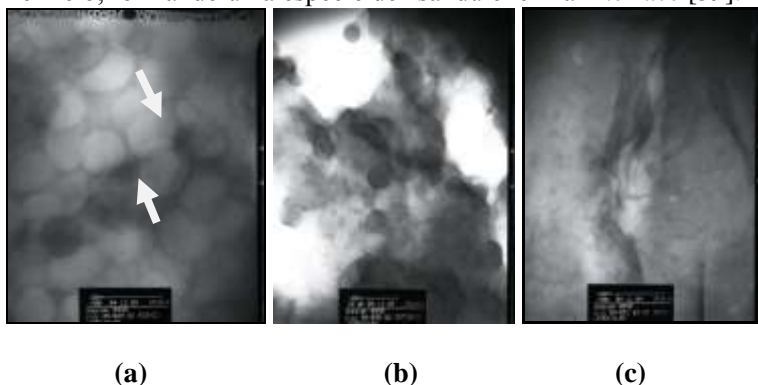


Figura 13: Micrografias de MET para as dispersões de látex de PS em argila. Látex de Poliestireno a 100 nm (a) Aniônico (b) Catiônico e (c) Não Iônico.

O contato da argila MMT sódica com o látex carregado positivamente gera uma compensação das cargas e consequentemente a agregação dessas nanopartículas. A micrografia (b) mostra nitidamente essa formação de aglomerados de bordas arredondadas, concordando com os dados de DRX, pois, só haverá aglomeração após a interação das lamelas da argila com as nanopartículas de poliestireno.

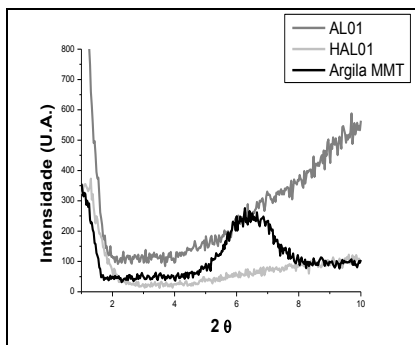
Os espaços vazios significam que o feixe eletrônico passou sem interferência, como se fossem cavidades e foram detectados ao longo de todo o filme na análise de TEM. A micrografia (c) indica a predominância de tactóides e aglomerados de argila intercalada além de algumas lamelas aleatoriamente dispersas. Porém, durante a análise não foi possível a visualização das nanopartículas de PS indicando que talvez tenha ocorrido a separação entre a fase argila e polímero, durante a secagem do filme.

Em geral, o sistema de látex de PS catiônico apresentou boa dispersão de argila no filme, porém, sua morfologia de coagulação limita sua aplicação na incorporação em matriz polimérica. Já o sistema não iônico, apesar de ter apresentado grande intercalação com referência ao surfactante (primeira etapa) não promoveu interações significativas com as nanopartículas de poliestireno durante a secagem, o que levou à separação de fases. Finalmente, para o sistema aniônico, notou-se uma pequena intercalação das nanopartículas de PS, porém sem a presença de morfologia de esfoliação. Por outro lado, as micrografias mostram que esse sistema possui um potencial a ser explorado, já que manteve a sua morfologia estável durante a dispersão aquosa e após a secagem do filme.

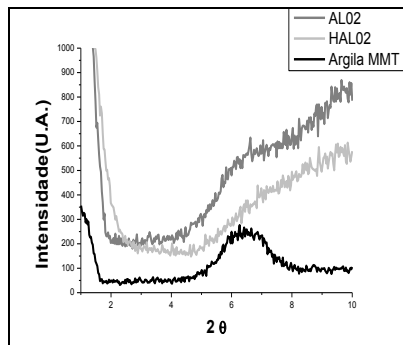
5.3. Dispersão de argila/látex de Poliestireno Aniônico e Incorporação em HIPS

Avaliando a morfologia estrutural da argila antes e após a dispersão, constatou-se um melhor potencial conferido pelo sistema látex de PS aniônico/argila, caracterizado por manter estável a formação do filme, sem coagulação ou separação de fases durante a secagem. Após a preparação, os filmes secos de argila/látex PS aniônico foram incorporados à matriz de poliestireno de alto impacto via extrusora, seguindo as formulações. As amostras da série AL e os nanocompósitos da série HAL foram avaliados pela análise de difração de Raios-X. Os resultados estão explicitados na Figura 14.

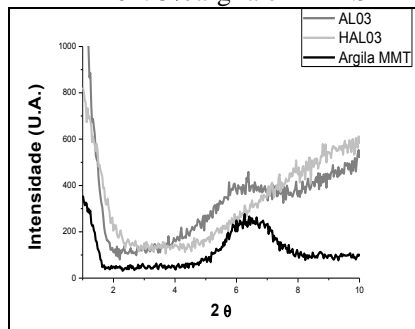
As análises de DRX para a série AL mostraram que bastou incorporação prévia de látex de poliestireno em argila com dispersor mecânico para que houvesse uma amenização do pico da argila original para todas as formulações. Com a extrusão percebe-se um decréscimo ainda maior do pico. Apesar da intensidade dos sinais se mostrarem elevados, o sinal em $d(001)$ da argila se tornou imperceptível bem como o deslocamento para ângulos menores que da argila, na maioria das amostras. Os picos residuais de argila são perceptíveis nas amostras AL02, 03 e 07, justamente as que foram sintetizadas com a relação de 5:1 polímero/argila, ou seja, com maior teor de argila.



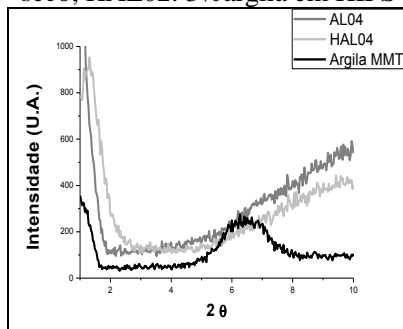
(a)AL01: 16% argila no filme seco;
HAL01: 3%argila em HIPS



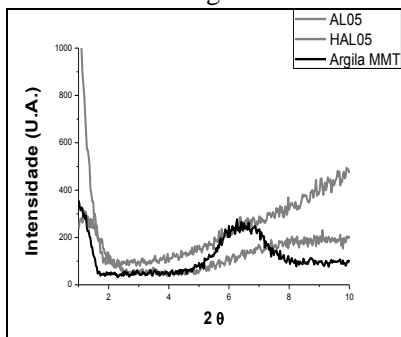
(b)AL02: 27,8%argila no filme seco;
HAL02: 3%argila em HIPS



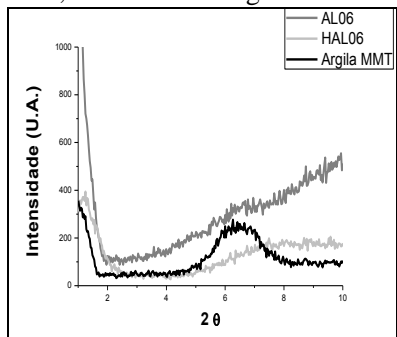
(c)AL03: 16% argila no filme seco;
HAL03: 3% argila em HIPS



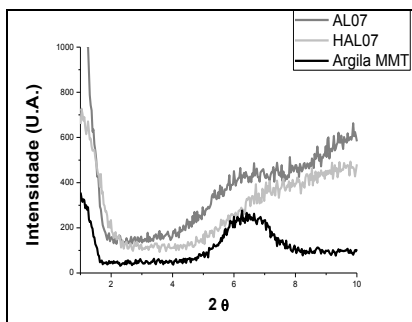
(d)AL04: 27,5% argila no filme seco;
HAL 04: 3% argila em HIPS



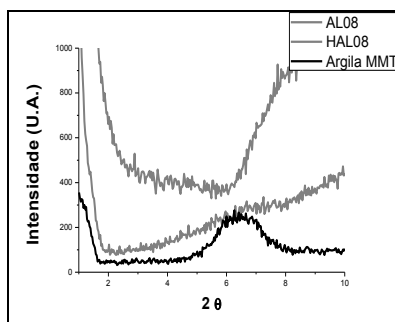
(e)AL05: 16% argila no filme seco;
HAL05:3% argila em HIPS



(f)AL06: 16% argila no filme seco;
HAL06: 5% argila em HIPS



(g)AL07: 27,6% argila no filme seco; HAL07: 5% argila em HIPS



(h)AL08: 16% argila no filme seco; HAL08: 5% argila em HIPS

Figura 14: Difratogramas de Raios-X das amostras de dispersão Argila/Látex (AL) e incorporação da dispersão Argila/Látex em Poliestireno de Alto Impacto (HAL).

Os resultados obtidos após a incorporação por fusão em matriz de HIPS foram positivos para todas as amostras. Com exceção da amostra 08, que apresentou um sinal de intensidade duvidosa, as outras sete amostras apresentaram diminuição de intensidade de picos. A diminuição e até desaparecimento do pico original da argila indicam nesses casos, a esfoliação estrutural da argila através do alto cisalhamento promovido pela extrusora.

Avaliando os resultados obtidos para as dispersões, antes e após a incorporação ao HIPS, definiu-se a amostra ótima para dar prosseguimento aos estudos de incorporação. A amostra AL04 foi produzida dispersando-se argila em água a 3% e em seguida adicionando-se látex na proporção final de 10:1 polímero/argila. Após, foi incorporado ao HIPS na relação de 5:1 polímero/argila. A baixa concentração de argila inicial, seguido da dispersão em alta quantidade de nanopartículas garante na etapa de incorporação um material com alta afinidade pela matriz polimérica de HIPS.

5.4. Incorporação da dispersão de argila/látex e retardantes de chama em matriz de HIPS - Nanocompósitos

A definição da dispersão na etapa anterior permitiu o planejamento de uma série de extrusões para avaliação da viabilidade do método de incorporação da dispersão de PS/argila em formulações anti-chamas de poliestireno de alto impacto.

A Tabela 8 apresenta a classificação frente ao ensaio de flamabilidade na vertical para cada formulação estudada, bem como o teor real de argila (% em massa).

Tabela 8: Resultados do teste de flamabilidade para os nanocompósitos estudados (% em massa). Efeito da adição de diferentes teores de dispersão látex/argila e concentração de retardantes de chama.

| Amostra | HIPS ^c (%) | DECA ^d (%) | AO ^e (%) | AL0 3 ^f (%) 5:1 | AL04 ^g (%) 10:1 | Látex PS (%) | Argila (%) | UL94 |
|---------|--------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------|---------------|------------------|
| C01 | 64,8 | 6 | 2 | - | - | 27,2 | 0 | N.C ^h |
| NC01 | 81,9 | - | - | - | 18,1 | - | 1,65 | N.C |
| NC02 | 75,3 | 6 | 2 | - | 16,7 | - | 1,52 | N.C |
| NC03 | 86,4 | 6 | 2 | - | 5,6 | - | 0,51 | N.C |
| NC04 | 64,8 | 6 | 2 | - | 27,2 | - | 2,47 | N.C |
| NC05 | 64,8 | 6 | 2 | 27,2 | - | - | 4,53 | V-1 |
| NC06 | 73,3 | 7,5 | 2,5 | - | 16,7 | - | 1,52 | V-2 |
| NC07 | 62,8 | 7,5 | 2,5 | - | 27,2 | - | 2,47 | V-0 |
| NC08 | 71,3 | 9 | 3 | - | 16,7 | - | 1,52 | V-0 |
| NC09 | 60,8 | 9 | 3 | - | 27,2 | - | 2,47 | V-0 |

^c HIPS-Poliestireno de Alto Impacto; ^dDECA- Decabromodifenil Éter; ^eAO – Trióxido de Antimônio; ^fAL03- Dispersão látex / argila 5:1; ^gAL04- Dispersão látex / argila 10:1; ^hN.C.-Material não classificável pela norma UL94.

Os nanocompósitos NC08 e NC09 apresentaram classificação V-0 em ambas às formulações, porém, o efeito adicional da argila fica

camuflado, já que, conforme será visto mais adiante, o par DECA/AO por si só atinge nessa concentração a classificação V-0.

As amostras NC06 e NC07 obtiveram classificação V-2 e V-0, respectivamente, e foram determinantes, pois, não somente permitiu a diminuição do teor de retardantes de chama como apresentou uma melhora significativa ainda com baixos teores de argila (entre 1,5% e 2,5%).

Os teores de compostos retardantes de chama foram bastante trabalhados, em especial a formulação do par DECA/AO de 6:2, na intenção de diminuir ao máximo a concentração dos mesmos na formulação. Nas amostras NC03, NC02 e NC04 variaram-se os teores de argila através da dispersão AL 04, e indiferentemente não foram classificados pela norma (apresentaram queima com chama persistente acima de 30 segundos para 5 corpos de prova). Ainda para este teor de retardante de chama, o nanocompósito NC05 com teor de argila de 4,53%, comparativamente ao NC04 com 2,47%, destaca-se pela utilização de uma dispersão látex/argila de 5:1 com menor quantidade de látex de PS na amostra, obtendo-se classificação V-1.

O C01 possui 27,2% de látex de PS puro, sem argila, e o mesmo teor de retardantes de chama, por isso foi caracterizado para ampliar a comparação.

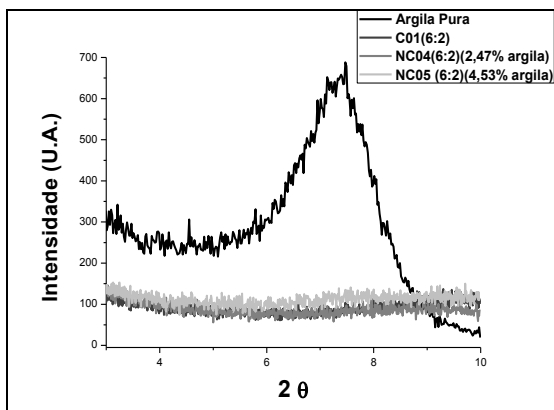
A caracterização iniciou-se pela definição da estruturação morfológica da argila. Na Figura 15 apresentam-se os difratogramas comparativos das amostras definidas para caracterização.

Na Figura 15 (a) percebe-se a nítida diferença entre o pico da argila antes e após a incorporação. As curvas das amostras NC04 e C01 (sem argila) se sobrepõem completamente provando que em NC04 a argila encontra-se intercalada/esfoliada a ponto de não apresentar sinal durante a leitura. No entanto, para a amostra NC05 há um pequeno aumento na intensidade de sinais, provavelmente resultado do maior teor de argila na amostra.

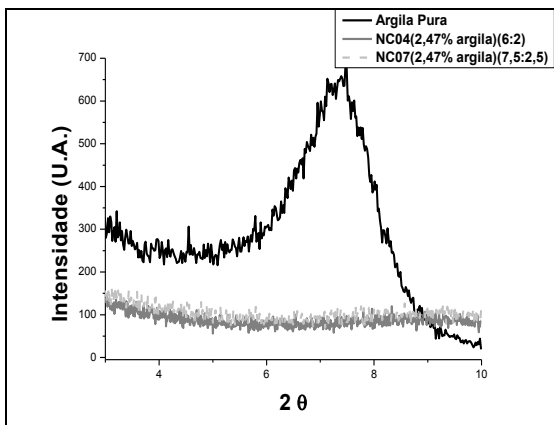
A Figura 15 (b) analisa o teor de retardante de chama como forma de avaliar a eficiência da incorporação e cisalhamento da argila, na presença de material sólido na forma de pó. Apesar da pequena variação entre os teores de retardantes de chama, não houve diferença significativa no comportamento das curvas.

A análise através de Microscopia Eletrônica de Transmissão para os nanocompósitos se tornou uma importante ferramenta de caracterização,

por complementar as informações prévias obtidas pela análise de Difração de Raios-X.



(a)



(b)

Figura 15: Difratomogramas de Raios-X para os nanocompósitos. (a) Comparação com relação à presença de látex de PS e teor de argila. (b) Comparação com relação ao teor de retardantes de chama.

A Figura 16 apresenta as micrografias obtidas. A Figura 16 (a) mostra claramente as lamelas altamente dispersas na matriz polimérica, alternando morfologias de intercalação/esfoliação, com alguns aglomerados. A presença de argila esfoliada é visualizada mais claramente na Figura 16 (b) com aproximação de 60000 vezes.

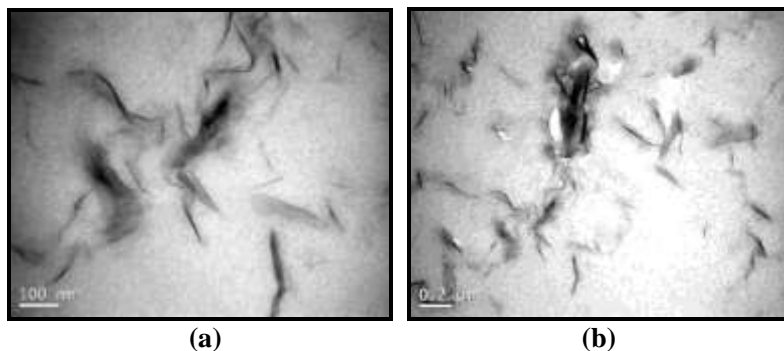
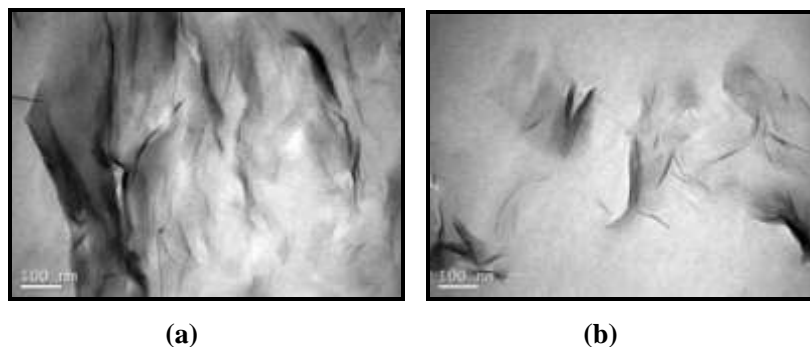


Figura 16: Micrografias obtidas da amostra NC04 com teor de argila de 2,47% (em massa). (a) 150000x; (b) 60000x.

A Figura 17 mostra quatro micrografias do nanocompósito com 4,53% de argila dispersa. Na micrografia parcial 17 (a) é possível identificar a presença de aglomerados de argila intercalada e muitas lamelas caracterizando esfoliação. Nas figuras 17 (b) e (c) constata-se a presença das lamelas esfoliadas e alguns aglomerados, isolados. A figura 17 (d) é uma ampliação menor e mostra um perfil mais geral do nanocompósito.



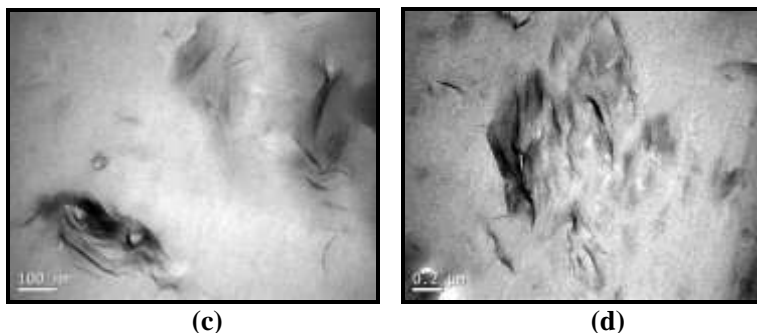


Figura 17: Micrografias obtidas da amostra NC05 com teor de argila de 4,53% em massa. (a), (b) e (c) 150000x; (d) 60000x.

Esse fato pode ter sido ocasionado por uma melhor dispersão da argila no nanocompósito, uma vez que grandes aglomerados não são esperados como mostra a análise de DRX.

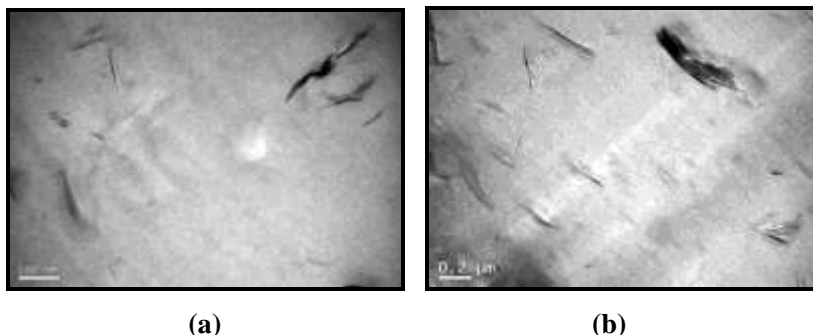
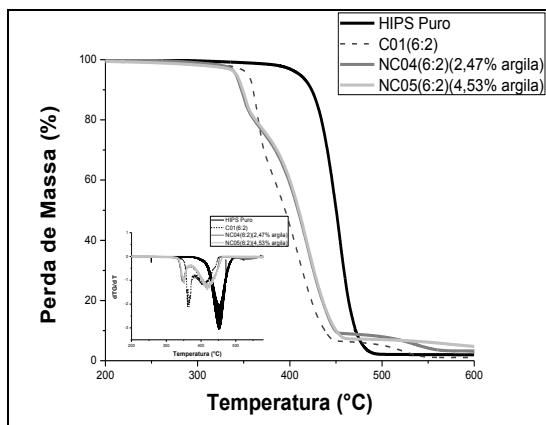


Figura 18: Micrografias obtidas da amostra NC07 com teor de argila de 2,47% em massa. (a) 150000x; (b) 60000x.

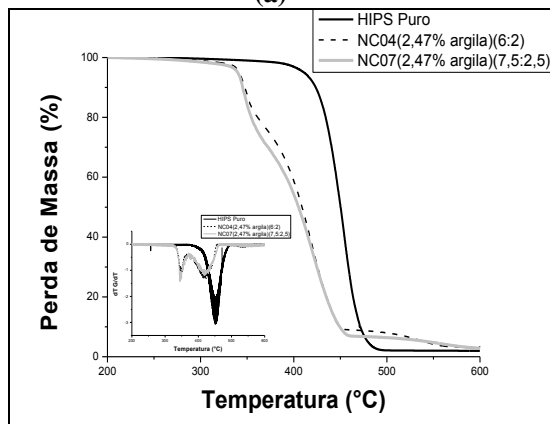
A Figura 18 apresenta micrografias da amostra NC07 com teor de 2,47% de argila na matriz. Diferentemente da amostra NC04, com o mesmo teor de argila, não foi possível observar aglomerações de argila ou argila intercalada/esfoliada.

As micrografias 18 (a) e (b) explicitam esse fato, mostrando à esquerda a dispersão de algumas lamelas e à direita, aglomerados pequenos.

A estruturação morfológica nos permitiu um embasamento bastante completo e satisfatório acerca dos nanocompósitos definidos para caracterização. Porém, outras análises se fazem necessárias para aprimorar o conhecimento, principalmente acerca das propriedades térmicas.



(a)



(b)

Figura 19: Análise termogravimétrica para os nanocompósitos. (a) Comparação com relação à presença de látex de PS e teor de argila. (b) Comparação com relação ao teor de retardantes de chama.

A Figura 19 apresenta os resultados das análises termogravimétricas para os nanocompósitos. A Figura 19 (a) mostra um comparativo da perda de massa da matriz de HIPS pura com relação aos nanocompósitos. Enquanto a matriz pura inicia sua degradação à aproximadamente 400°C, a amostra C01 que tem incorporada 27,2% de látex de PS puro, faz decair esta temperatura para 343°C.

O valor de início de degradação do poliestireno puro é de aproximadamente 340°C [72], explicando as diferenças nas curvas do HIPS puro e do C01. Essa diferença é significativa e identificada para todos os nanocompósitos.

As amostras NC04 e NC05, por sua vez, apresentaram comportamentos bastante parecidos, com sobreposição quase total de suas curvas, apresentando 2 picos de perda de massa, o primeiro em 333°C e o segundo em 368°C, aproximadamente. O C01 também apresenta este comportamento, porém mais suave.

Este comportamento na curva pode ser justificada pela presença de látex de poliestireno com temperatura de decomposição menor e argila que torna a dissipação de calor no material mais efetiva e auxilia na diminuição da temperatura de degradação do HIPS. Para os nanocompósitos, a incidência dos picos é mais nítida apesar da menor intensidade. A temperatura de início de perda de massa é diminuída em cerca de 15°C com relação ao C01, provavelmente efeito da argila. A Figura 19 (b) apresenta a diferença não representativa entre as amostras NC04 e NC07, mais perceptível na curva de perda de massa.

As propriedades específicas de queima relacionadas aos nanocompósitos são mais bem elucidadas com a análise do material através do calorímetro de cone, a começar pelas características visuais pós queima, onde o material permanece em um molde de alumínio e a queima é realizada de forma que, toda a amostra receba igualmente a mesma energia.

As fotografias da Figura 20 mostram os corpos de prova, antes e após a queima. As amostras de nanocompósitos apresentaram aspecto completamente diferente da amostra de comparação, HIPS puro e C01. O poliestireno de alto impacto teve uma queima instável e gerou após a combustão um pequeno resíduo carbonáceo localizado a esquerda da placa. Com a queima da amostra C01 ocorreu maior depósito do resíduo nas extremidades da placa, e apresentou queima de forma bastante intensa, principalmente no centro da placa de alumínio, chegando a expor a base mineral da manta de isolamento utilizada no ensaio.

Os nanocompósitos apresentaram o mesmo comportamento de queima. Após o aquecimento ocorreram períodos de chama como faíscas, e em seguida a presença de chama constante em toda a superfície. As amostras liberaram grande quantidade de fumaça e após a extinção, deram origem a aglomerados como “ilhas” de resíduo carbonáceo semi-contínuo.

A formação dessas estruturas durante a queima indica que aditivos como a argila englobam e retém o polímero durante o aquecimento. A formação de resíduo carbonáceo e a ausência de ebulição/formação de bolhas no material é típica para compósitos de polímero com aditivos argilosos [73,74].

O tempo de ignição é considerado o tempo de sustentação da ignição na amostra. Avaliando comparativamente este parâmetro com relação ao HIPS e ao C01 são possíveis algumas conclusões. Observando a Figura 17 e Tabela 9 abaixo, pode-se verificar que para o fluxo de calor de 35kW/m^2 , aplicado a todas as amostras, o HIPS puro necessitou de um tempo consideravelmente maior para a ignição. Pelo gráfico, é fácil a visualização da queda no tempo, quando comparado a amostra C01, podendo ser justificado pelo incremento de poliestireno na matriz.



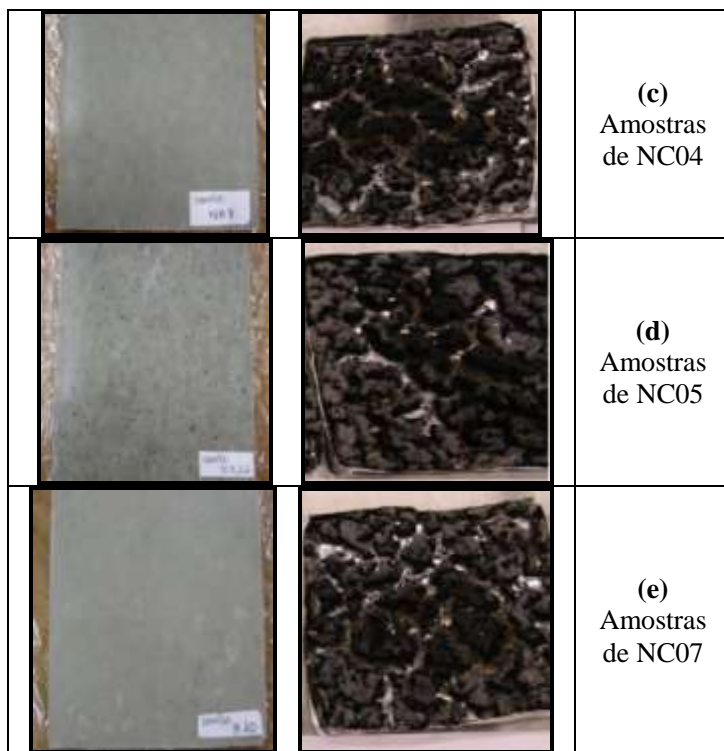
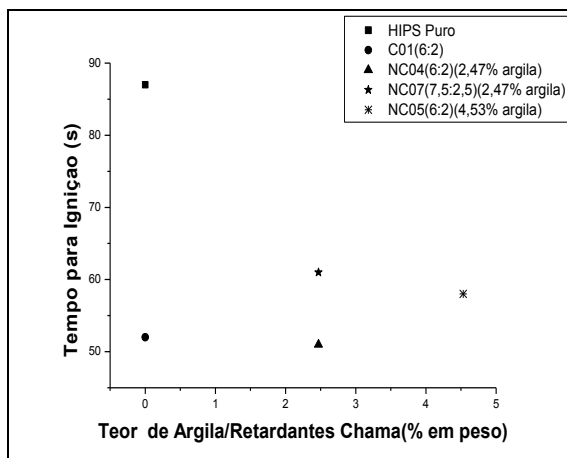


Figura 20: Análise do calorímetro de cone para nanocompósitos. Fotografias das amostras antes e após a queima.

Para as amostras NC04 e NC07, o tempo de ignição quando o par DECA/AO é acrescido em 20%, aumenta cerca de 10s. É uma diferença grande, considerando situações de incêndio, por exemplo. Finalmente para variações no teor de argila, percebe-se uma pequena diferença de cerca de 3s a mais, conforme cresce o teor de argila na amostra.

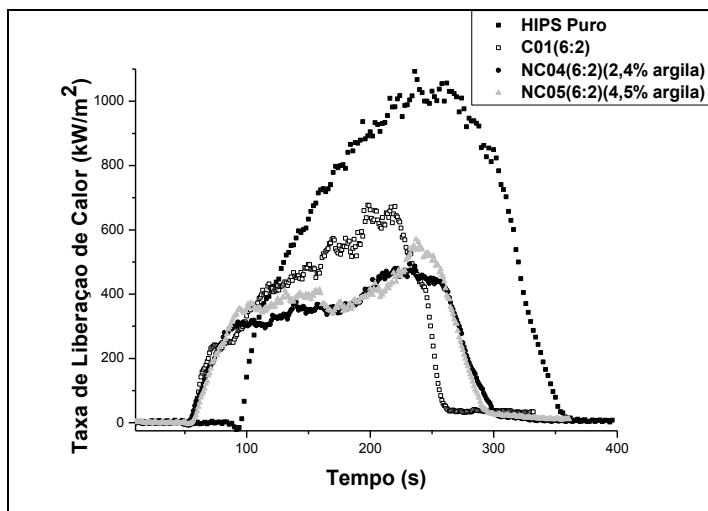


| AMOSTRA | Tempo para Ignição (s) |
|------------------------------|------------------------|
| HIPS Puro | 87 |
| C01 (6:2) | 52 |
| NC04 (6:2) (2,47%argila) | 51 |
| NC05(6:2) (4,53% argila) | 58 |
| NC07(7,5:2,5) (4,53% argila) | 61 |

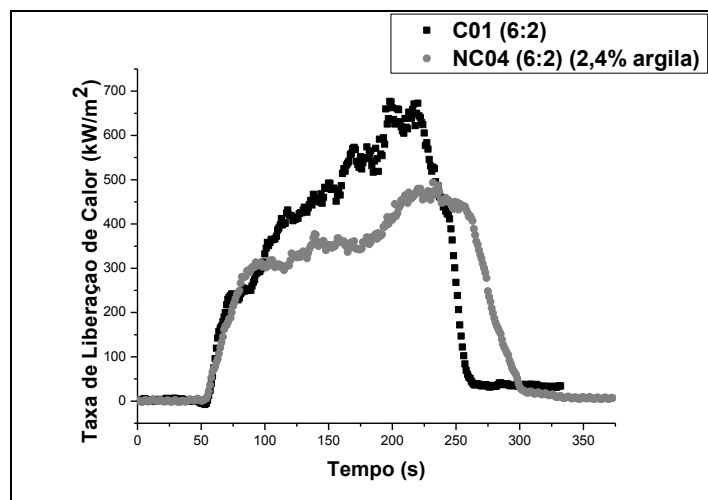
Figura 21 e Tabela 9: Dados de Tempo para Ignição para os nanocompósitos.

Uma das informações mais importantes obtidas através da análise de calorímetro de cone é a Taxa de Liberação de Calor. A taxa de calor gerado pela queima é uma medida da sua flamabilidade. Em geral, a TLC é uma medida da força motriz para o fogo.

A Figura 22 apresenta as variações de calor gerado pelos nanocompósitos. Como mostra o gráfico (a), a amostra de HIPS puro provou uma alta liberação de calor (pico em 1092,7 kW/m²), quando comparado ao C01 e aos nanocompósitos.



(a)



(b)

| AMOSTRA | Pico TLC (kW/m ²) |
|------------------------------|-------------------------------|
| HIPS Puro | 1092,77 |
| C01 (6:2) | 676,64 |
| NC04 (6:2) (2,47%argila) | 493,43 |
| NC05(6:2) (4,53% argila) | 569,86 |
| NC07(7,5:2,5) (4,53% argila) | 455,28 |

Figura 22 (a) e (b) e Tabela 10: Curvas e dados dos Picos da Taxa de Liberação de Calor para os nanocompósitos.

As curvas obtidas para os nanocompósitos apresentaram dois picos de baixa intensidade, assim como para as curvas de termogravimetria. Entre os nanocompósitos com diferentes teores de argila, pode-se destacar uma intensidade maior no pico da amostra NC05 (com maior teor de argila), em relação aos picos da amostra NC04. Autores sugerem que esse fato se deve a características dos argilominerais, que geralmente possuem uma condutividade térmica cerca de 20 vezes maior do que os polímeros e 50% do seu calor específico [75].

Para os nanocompósitos NC04 e NC07 com variação no teor de retardantes de chama, de fato, há um pequeno decréscimo na intensidade do sinal, o que indica que a geração de calor é menor quanto maior o teor de retardantes de chama eficientes e que apesar da pequena diferença no teor de retardantes, o efeito é quase exclusivamente da argila. Já para o gráfico (b) essa diferença é um maior. A adição de apenas 2,4% de argila diminuiu a liberação de calor em aproximadamente 200 kW/m².

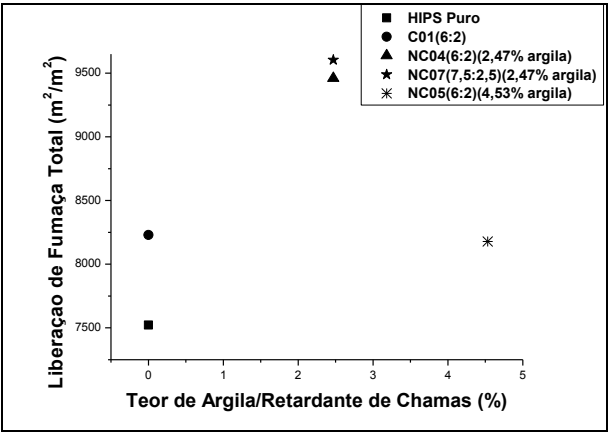
Os picos no gráfico acima (Tabela 10) fornecem o valor máximo da taxa de calor libertado durante a combustão. Em geral, quanto maior o pico maior é a probabilidade de auto propagação da chama na ausência de fonte de ignição externa. Analisando os valores dos picos (de maior intensidade) das curvas percebe-se que para alguns compósitos a liberação de calor decaiu até 50% do valor de referência do HIPS. O valor do pico para a amostra C01 somente com 27,2% de látex de PS seco, sem a adição de argila decaiu de aproximadamente 40% do valor do pico da matriz de HIPS.

A liberação de fumaça total significa uma medida da quantidade total de partículas sólidas gerada pela amostra durante a combustão.

Nesse sentido, quanto maiores os valores apresentados por esta medida, maior a quantidade de fumaça gerada devido à combustão incompleta da amostra na presença de estruturas poliméricas.

A Figura 23 e Tabela 11, abaixo apresentam os resultados de liberação de fumaça para os nanocompósitos produzidos. Percebe-se imediatamente que, para as amostras que apresentam argila em sua composição os valores referentes à liberação de fumaça foram superiores à referência de HIPS.

As amostras NC04 e NC07, com menor teor de argila, produziram quantidades de fumaça relativamente maior comparado à amostra NC05. A morfologia da argila é basicamente de esfoliação, nos materiais NC04 e NC07, levando-nos a crer que ela dificulta a passagem de calor, e por consequencia promove uma degradação lenta e incompleta do material polimérico.



| AMOSTRA | Liberação de Fumaça Total (m²/m²) |
|------------------------------|-----------------------------------|
| HIPS Puro | 7521,60 |
| C01 (6:2) | 8229,24 |
| NC04 (6:2) (2,47%argila) | 9460,46 |
| NC05(6:2) (4,53% argila) | 8178,59 |
| NC07(7,5:2,5) (4,53% argila) | 9604,73 |

Figura 23 e Tabela 11: Dados de Liberação de Fumaça Total, para os nanocompósitos

No entanto, para a amostra de maior teor de argila NC05, a leve diminuição na liberação de fumaça indicaria queima levemente mais eficiente devido ao maior número de aglomerados de argila não intercalada/esfoliada. A maior quantidade de fumaça indica a baixa permeação de oxigênio pelo material ocasionando a combustão incompleta.

O aumento dos valores desta medida para os nanocompósitos, em relação à matriz de HIPS, confirma a eficiência do aditivo argiloso como barreira à permeação gasosa na amostra.

Os ensaios mecânicos são muito importantes na área de nanocompósitos poliméricos, pois avaliam, através de procedimentos padronizados, a resistência à tração, compressão, cisalhamento, flexão ou torção de um objeto já fabricado ou que será processado industrialmente. Esses ensaios simulam os esforços que sofrerão nas condições reais de uso e nos limites extremos de solicitação.

O ensaio de tração submete um corpo de prova a um esforço que tende a alongá-lo até sua ruptura, provocando inevitavelmente uma deformação até o momento em que se rompe.

A Figura 24 mostra o comportamento representativo de tensão *versus* deformação para os nanocompósitos estudados. Percebem-se claramente as diferenças entre os materiais produzidos. O HIPS apresentou uma típica curva com tensão de tração e escoamento bem definidos, caracterizando uma deformação plástica. Na presença de PS o material apresentou menor deformação, porém suportou força de tração maior.

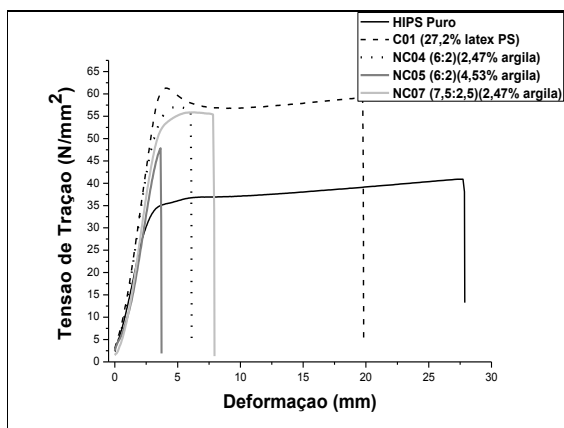


Figura 24: Curvas de Tensão de Tração para os nanocompósitos

Os nanocompósitos, por sua vez, apresentaram comportamentos de materiais mais frágeis. As amostras NC04 e NC07 apresentaram limites de escoamento bastante sutis, seguido de ruptura com deformações entre 5 e 10 mm. Nota-se que a estrutura morfológica da argila interfere não somente no comportamento de escoamento do material, como também em sua fragilidade. A amostra NC05, com maior teor de argila, não apresenta fase de escoamento, somente uma tensão máxima de tração e ruptura, caracterizando um material extremamente frágil.

Tabela 12: Dados de Ensaio de Tração para o HIPS e nanocompósitos

| AMOSTRA | Deformação Máxima (mm) | Deformação na Ruptura (mm) | Módulo (MPa) | Tensão Máxima (MPa) |
|-----------|------------------------|----------------------------|--------------|---------------------|
| HIPS Puro | 31,86 ± 5,46 | 31,73 ± 5,36 | 515,50±43,13 | 20,58±0,31 |
| C01 | 4,09 ± 0,24 | 16,46 ± 2,54 | 779,80±41,07 | 29,50±1,96 |
| NC04 | 5,51 ± 1,09 | 6,68± 1,63 | 732,64±30,01 | 26,66±0,68 |
| NC05 | 3,81± 0,42 | 3,79± 0,42 | 709,90±15,88 | 24,90±1,17 |
| NC07 | 7,66± 1,58 | 8,63± 1,26 | 721,96±21,96 | 26,56±0,2 |

A Tabela 12 fornece os valores para os parâmetros analisados através do ensaio de tração.

É possível observar a diferença entre os materiais pela análise da deformação. O HIPS exigiu menor tração para realizar a maior deformação entre as amostras, indicando sua grande plasticidade. Analisando os dados de tensão máxima, percebe-se que o C01 (com látex de poliestireno) suportou maior tensão que o HIPS, porém apresentou valores de deformação bastante inferiores a ele.

Os nanocompósitos, independentemente do teor de argila, também suportaram mais a força aplicada, comparada ao HIPS, porém com valores muito menores de deformação. Em geral este comportamento pode estar relacionado à incorporação de aditivos, que muda a morfologia da matriz de partida e consequentemente sua resistência.

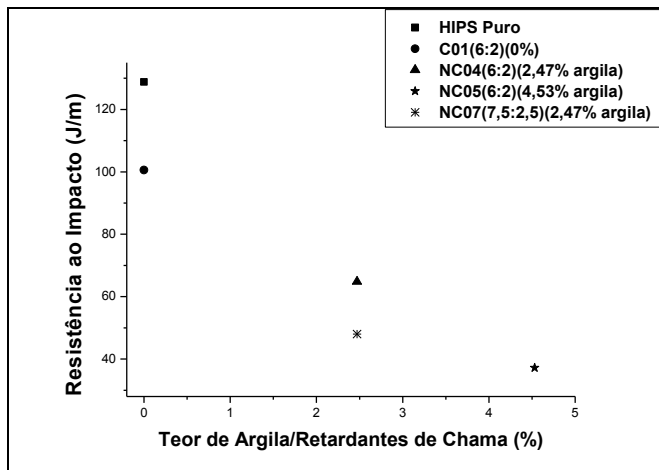
Comparando o NC04 e NC05 percebe-se a visível diminuição em todos os parâmetros analisados. O material com maior teor de argila perdeu em resistência à tração e deformação. Curiosamente, os valores de

deformação para a amostra NC07 foram maiores que o respectivo com menor teor de retardantes de chama, NC04.

Para a amostra NC05 a força para romper o material caiu bruscamente, seguida de baixa deformação. O aumento da resistência à deformação pode estar relacionado à diminuição no grau de homogeneização e incorporação dos aditivos no meio.

O ensaio de impacto é um teste mecânico que avalia a tendência de um material a se comportar de maneira frágil. Este ensaio consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra quando submetida à ação de um esforço de choque, desferido por um peso em oscilação.

Os valores obtidos de resistência ao impacto (Figura 25 e Tabela 13) mostraram que, em geral, com o aumento da concentração de aditivos na matriz polimérica, menor a resistência ao impacto do material. A adição de 27,2% de látex de poliestireno em HIPS já diminuiu a resistência em aproximadamente 30 J/m, que pode ser explicado pela menor quantidade de HIPS na amostra, já que este possui resistência ao impacto maior que o poliestireno [76].



| AMOSTRA | Resistência ao Impacto Izod (J/m) |
|------------------------------|--------------------------------------|
| HIPS Puro | 128,8±0,091 |
| C01 (6:2) | 100,6±0,104 |
| NC04 (6:2) (2,47% argila) | 64,8±0,094 |
| NC05(6:2) (4,53% argila) | 37,2±0,08 |
| NC07(7,5:2,5) (4,53% argila) | 48±0,116 |

Figura 25 e Tabela 13: Dados de Resistência ao Impacto para os nanocompósitos

Para os nanocompósitos que apresentaram variação no teor de argila, e tomando-se como referência o C01, as amostras NC04 e NC05 tiveram redução de aproximadamente 35% e 63%, respectivamente no valor de resistência.

Quando analisamos os teores de retardantes de chama pelas amostras NC04 e NC07, verificou-se uma diferença de 16,8 J/m com o acréscimo de 20% no teor total de aditivos. Esses dados confirmam o aumento da fragilidade do material com o aumento de aditivos principalmente quando na forma de pó.

5.5. Incorporação de argila via polimerização in-situ

A incorporação de argila organofílica ao monômero é um procedimento que tem a finalidade de promover a intercalação/esfoliação da argila previamente à adição de iniciador e final da reação de conversão do polímero. A argila é modificada organicamente para que apresente alguma afinidade com relação ao monômero, por esse motivo, foi deixada em agitação para permitir que as moléculas de estireno permeassem as lamelas de argila, aumentando seu espaçamento basal. Com a adição do iniciador, iniciou-se a polimerização desejando que a argila mantivesse a sua conformação da fase monomérica.

Tabela 14: Resultado do teste de flamabilidade para os nanocompósitos estudados (% em peso). Nanocompósitos produzidos *in-situ* através de polimerização em massa.

| Amostra | HIPSin (%) | DECA (%) | AO (%) | Argila (%) | UL94 |
|---------|------------|----------|--------|------------|------|
| NHis1 | 92 | 6 | 2 | 2,67 | N.C. |
| NHis2 | 88 | 9 | 3 | 2,55 | V-0 |

A análise de flamabilidade (Tabela 14) para a amostra NHis1 indica que o teor de argila adicionado *in-situ* não melhorou a performance do nanocompósito frente à chama. Para a amostra NHis2, a classificação V-0 foi atingida, no entanto, conforme já mencionado, o HIPS com teor de DECA/AO 9:3 apresenta esta classificação, logo, a contribuição da argila quanto à propriedades de barreira de gases fica camuflada.

Nesta etapa, vale a ressalva de um detalhe experimental. Os nanocompósitos que foram submetidos à incorporação por fusão na extrusora mono rosca, apresentaram um aspecto visual muito diferente do produto de incorporação *in-situ*. A incorporação por fusão origina um material escuro, de coloração cinza fraco a forte, que depende do teor de argila adicionado. Para a incorporação *in-situ* o produto obtido não teve sua coloração significativamente alterada, ou seja, variando de branco para bege, resultado parte da oxidação do produto e parte da incorporação da argila.

Esta análise foi apenas um teste para avaliar principalmente as diferenças de rota no resultado final de flamabilidade para os nanocompósitos.

5.6. Incorporação de retardantes de chama em matriz de HIPS - Compósitos

Esta etapa do trabalho dedica-se ao estudo do desempenho do par decabromodifenil éter/trióxido de antimônio e do hidróxido de alumínio nas formulações de HIPS. A Tabela 15, abaixo explicita os resultados preliminares de ensaio de flamabilidade UL94 para as amostras.

Tabela 15: Resultado do teste de flamabilidade para os compósitos estudados (% em peso). Estudo do desempenho do par DECA/AO e Hidróxido de Alumínio.

| Amostra | HIPS (%) | DECA (%) | AO (%) | HA ^h (%) | UL94 |
|------------------|----------|----------|--------|---------------------|------|
| HIPS Puro | 100 | - | - | - | N.C. |
| C02 | 92 | 6 | 2 | - | N.C. |
| C03 | 90 | 7,5 | 2,5 | - | V-2 |
| C04 | 88 | 9 | 3 | - | V-0 |
| C05 | 84 | 12 | 4 | - | V-0 |
| C06 | 80 | 15 | 5 | - | V-0 |
| C07 | 72 | 6 | 2 | 20 | n.c. |
| C08 | 68 | 9 | 3 | 20 | V-1 |
| C09 | 62 | 6 | 2 | 30 | V-1 |

^hHA – Hidróxido de Alumínio

As amostras C05 e C06, foram realizadas para confirmação e ajustes da literatura. Analisando somente as formulações com o par DECA/AO, percebe-se que a amostra C03 com um teor mínimo de 7,5:2,5 já permite a obtenção de um material classificável. As formulações C03 e C04, por sua vez, constituem resultados promissores, já que pela literatura a concentração mínima para garantir a classificação V-0 para este ensaio é de 12:4 [39].

A avaliação do potencial do aditivo hidróxido de alumínio foi verificada variando o teor do par DECA/AO e HA. Tomando como base a amostra C02, a amostra C07 indicou que o aditivo não auxilia na diminuição da flamabilidade do compósito, e a amostra C08 sugere ainda que ela interfira negativamente. Como o objetivo é a diminuição do teor do par DECA/AO, na amostra C09 aumentou-se o teor de HA, obtendo-se classificação V-1. Conforme a literatura, apesar de diminuir a flamabilidade, altos teores de HA tende a tornar o material bastante frágil, limitando sua aplicação [39,77]. Neste sentido, nenhuma amostra dessa série foi levada à caracterização.

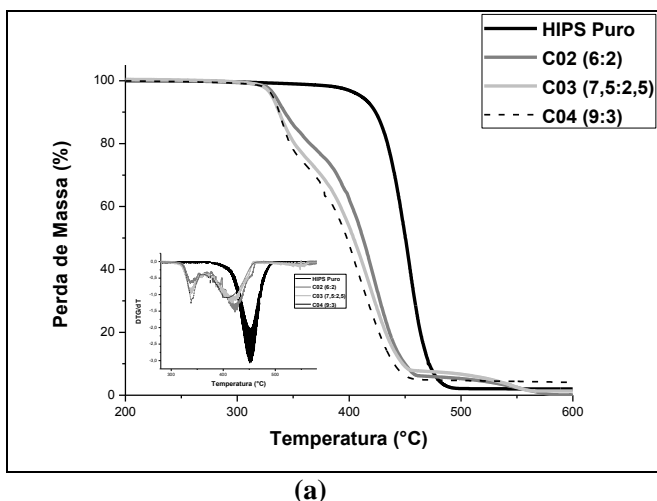


Figura 26: Análise termogravimétrica para os compósitos. Comparação com relação ao teor de retardantes de chama. (a) Curva de perda de massa e (b) Derivada da curva de perda de massa *versus* temperatura.

A análise termogravimétrica para os compósitos (Figura 26) indica que quanto maior a concentração de retardantes de chama adicionado, menores as temperaturas de perda de massa, comparado à matriz de HIPS. Os compósitos iniciam a perda de massa em aproximadamente 350°C contra aproximadamente 390°C do HIPS.

O comportamento de aceleração de degradação do polímero, na presença de retardantes de chama, pode estar relacionado à capacidade calorífica dos aditivos que serviriam como superfície de aquecimento no material.

A análise de calorímetro de cone para os compósitos (Figura 27), também apresentou comportamento de semelhança entre eles. Ao início de exposição ao cone de aquecimento a superfície tornou-se brilhante apresentando a formação de pequenas bolhas. Após a ignição a chama se mostrou instável e o material manteve-se em ebulição até a extinção da chama e a formação de resíduo carbonáceo.









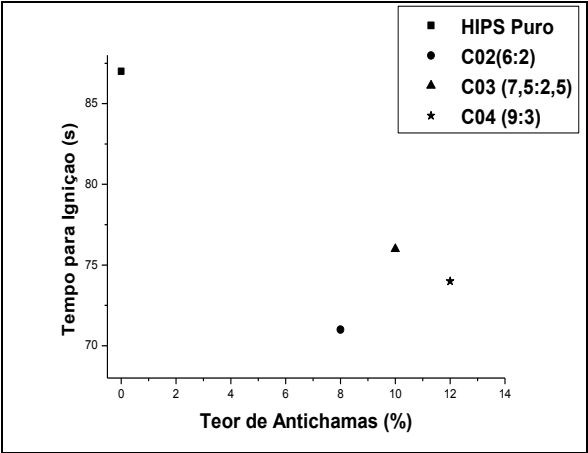
| | | |
|--|--|--------------------------|
|  |  | (a) Amostra de HIPS Puro |
|  |  | (b) Amostras de C02 |
|  |  | (c) Amostras de C03 |
|  |  | (d) Amostras de C04 |

Figura 27: Análise de calorímetro de cone para os compósitos. Fotografias das amostras antes e após a queima.

A amostra C04 concentrou o resíduo carbonáceo mais próximo das bordas da placa de alumínio. Nas amostras C02 e C03 também ocorreu este efeito, apesar da menor intensidade. Para as três amostras, no entanto, verificou-se a formação de resíduo carbonáceo com estrutura tipo “rede” ou “teia”. Esse comportamento é observado com menor intensidade na amostra com maior teor de retardantes de chama, C04. Os dados de tempo de ignição (Figura 28 e Tabela 16) mostram que o poliestireno de alto impacto possui tempo superior para iniciar a queima, em relação aos compósitos. Entre eles, o compósito C03 foi quem apresentou maior tempo (76 s) destacando-se.



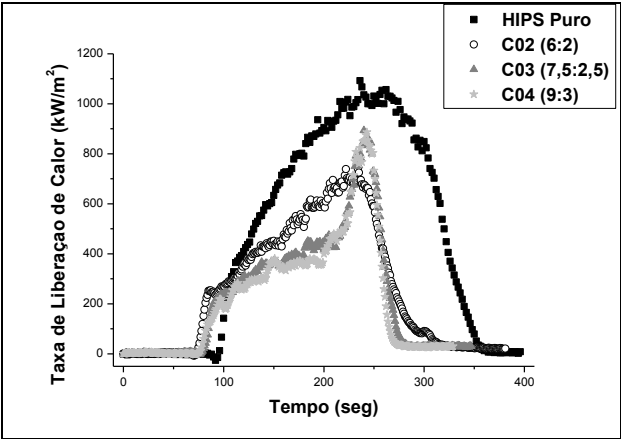
| AMOSTRA | Tempo para Ignição (s) |
|---------------|------------------------|
| HIPS Puro | 87 |
| C02 (6:2) | 71 |
| C03 (7,5:2,5) | 76 |
| C04 (9:3) | 74 |

Figura 28 e Tabela 16: Dados de Tempo para Ignição para os compósitos

A taxa de calor liberado para os compósitos apresentou curvas diferentes e picos distintos. A Figura 29 e Tabela 17 explicitam o comportamento das amostras, durante a análise. O compósito com menor

teor de retardante de chamas, C02 teve menor liberação de calor quando comparado as amostras C03 e C04.

Em um primeiro momento, as curvas apresentam-se de menor intensidade, do início da queima até aproximadamente 200 segundos de queima. Essa queda no pico, em relação a curva de HIPS puro relaciona-se à atividade do par DECA/AO que reagem com as espécies reativas e que propagam o calor durante a queima.



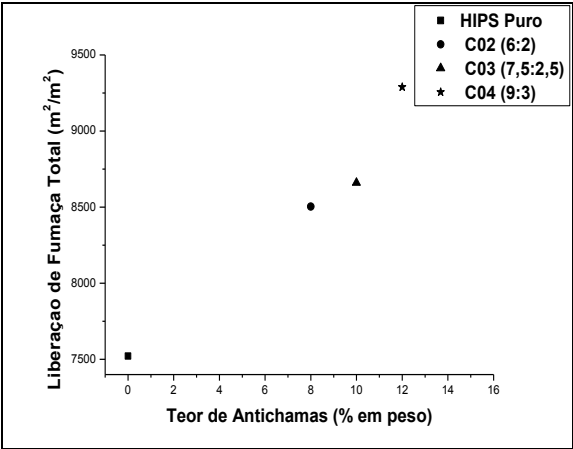
| AMOSTRA | Pico TLC (kW/m²) |
|---------------|------------------|
| HIPS | 1092,77 |
| C02 (6:2) | 740,2 |
| C03 (7,5:2,5) | 893,49 |
| C04 (9:3) | 886,12 |

Figura 29 e Tabela 17: Curvas e dados dos picos relativos à Taxa de Liberação de Calor para os compósitos.

Após essa etapa, percebe-se o acréscimo súbito do pico, indicando a queima da fase contínua polimérica de HIPS. Esta curva característica é menos acentuada para a amostra C02 justamente pela diminuição do teor de retardantes de chama.

A liberação de fumaça total, expressa na Figura 30 e Tabela 18, mostra um comportamento quase linearizado com relação ao aumento do teor de retardantes de chama, para os compósitos.

A queima completa do HIPS garante que todo o polímero seja transformado em principalmente H₂O e CO₂. Supõe-se que os aditivos que atuam na fase gasosa, no entanto, não permitem que o oxigênio disponível promova essa degradação completa, mas sim, sirva para promover as sucessivas reações na fase vapor, que acima de tudo abstraem as principais espécies responsáveis pela queima. Assim, possivelmente a alta quantidade de fuligem está relacionada à ausência ou condições de baixas concentrações de oxigênio.



| AMOSTRA | Liberação de Fumaça Total (m²/m²) |
|---------------|-----------------------------------|
| HIPS | 7521,60 |
| C02 (6:2) | 8503,83 |
| C03 (7,5:2,5) | 8660,27 |
| C04 (9:3) | 9289,40 |

Figura 30 e Tabela 18: Dados de Liberação de Fumaça Total, para os compósitos

Comparativamente aos nanocompósitos, a amostra NC04 com 2,47% de argila, apresentou liberação de fumaça cerca de 10% maior que seu respectivo sem argila C02. Quanto maior o teor de retardantes de chama, maior a quantidade de fuligem formada. Este resultado está de

acordo e condiz com a menor disponibilidade de oxigênio permeando e reagindo com a matriz polimérica.

Analisando o comportamento dos compósitos (Figura 31), frente o ensaio de tração verifica-se que todos apresentaram comportamento de curva bastante parecida com o da matriz de HIPS, significando que apesar dos aditivos alterarem o limite de escoamento, o material não perdeu suas características plásticas.

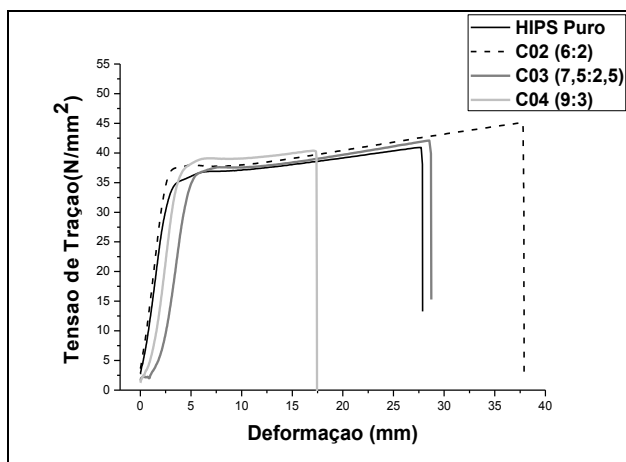


Figura 31: Curvas de Tensão de tração para os compósitos.

Nitidamente nota-se o comportamento do compósito C02 com teor do par DECA/AO 6:2, que apresenta um limite de escoamento maior quando comparado ao HIPS puro, significando talvez, que haja alguma interação do retardante de chama halogenado com a matriz de poliestireno de alto impacto. A deformação sofrida pela amostra C02 foi de aproximadamente 10 mm a mais que a referência HIPS. Porém, contudo, o compósito com maior teor de retardantes promoveu aumento na fragilidade do material.

A Tabela 19 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pelo ensaio de tração para os compósitos.

Assim como observado nas curvas de tensão/deformação, percebe-se também a nítida diferença entre o compósito C02 e o HIPS com relação à

deformação. Os dados de tensão máxima mostram que essa amostra superou os demais compósitos, sugerindo que uma pequena quantidade de retardante de chamas auxilie nas propriedades de escoamento do material.

Tabela 19: Dados de Ensaio de Tração para o HIPS e compósitos

| Amostra | Deformação Máxima (mm) | Deformação na Ruptura (mm) | Deformação Plástica (%) | Módulo (MPa) | Tensão Máxima (MPa) |
|----------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------|---------------------|
| HIPS Puro | 31,86 ± 5,46 | 31,73 ± 5,36 | 36,20 ± 6,7 | 515,5±43,13 | 20,58±0,31 |
| C02 (6:2) | 38,45± 3,31 | 38,38± 3,25 | 44,38± 3,91 | 573,23±21,86 | 22,35±0,49 |
| C03 (7,5:2,5) | 30,08± 5,94 | 30,01± 5,86 | 32,63± 7,00 | 486,76±36,86 | 20,58±0,78 |
| C04 (9:3) | 9,43± 6,01 | 17,06± 3,06 | 17,24± 3,37 | 557,94±31,96 | 19,60±1,27 |

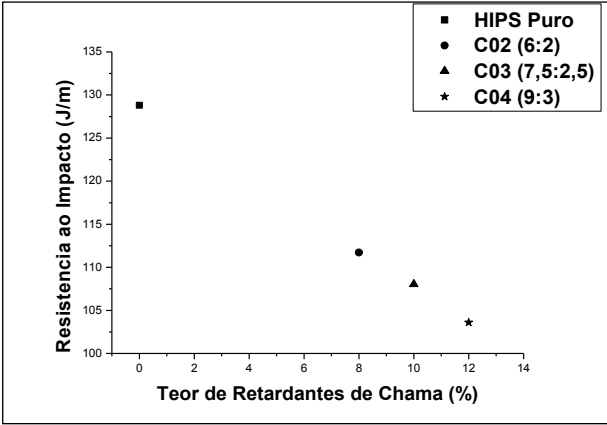
Entre as amostras C03 e C04 as diferenças mais evidentes estão nos valores de deformação. Ambos suportaram a mesma tensão porém o C03 apresentou maior deformação comparado com o C04. O alto teor de retardantes de chama adicionado torna o material mais frágil quando submetido a testes de resistência.

Em geral, os compósitos apresentaram menor resistência à tração comparada aos nanocompósitos, indicando que, em pequenas quantidades, o látex de PS e a argila incorporada na matriz de HIPS contribuem com melhorias nas propriedades mecânicas. Analisando os dados de força na ruptura para os compósitos, podemos confirmar essa hipótese. Com exceção do compósito C02 que apresentou grande deformação e alta resistência à tração, os demais apresentaram valores de tração muito próximos e até menores que da referência HIPS. O compósito C04 apresentou-se como material mais frágil, onde a baixa força de tração aplicada causou uma deformação de ruptura pequena com relação às outras amostras.

Observa-se novamente, que os nanocompósitos ofereceram melhores resultados para força na ruptura. Comparando a amostra C03 (DECA/AO 7,5:2,5) e NC07 (DECA/AO 7,5:2,5 e 2,47% de argila), observou-se um aumento de 81,78 kgf para 109,7 kgf na ruptura.

O mesmo comportamento não pôde ser observado no ensaio de impacto na Figura 32 e Tabela 20. A análise para os compósitos apresentou

valores relativamente maiores que para os nanocompósitos. Uma comparação interessante é NC04 (DECA/AO 6:2 e 2,47% argila) e a amostra C02 (DECA/AO 6:2), de valores 64,8 J/m e 111,72 J/m respectivamente, indicando a significativa diferença da adição de argila no aumento da fragilidade do material final.



| AMOSTRA | Resistência ao Impacto Izod (J/m) |
|---------------|-----------------------------------|
| HIPS | 128,8±0,091 |
| C02 (6:2) | 111,72±0,004 |
| C03 (7,5:2,5) | 108,04±0,039 |
| C04 (9:3) | 103,6±0,064 |

Figura 32 e Tabela 20: Dados de Resistência ao Impacto para os compósitos.

Os valores de resistência para os compósitos novamente apresentam um decréscimo com o aumento do teor de retardantes de chama na amostra, confirmando que a presença de aditivos na matriz polimérica torna o material mais susceptível a choques mecânicos. O mesmo comportamento foi observado para os nanocompósitos, porém com maior intensidade devido à adição de argila.

6. Conclusões

Os compósitos produzidos permitiram definir as formulações limite e eficientes para o teor de DECA/AO, permitindo a redução de até 38% no teor de retardantes adicionado ao poliestireno de alto impacto, para atingir a classificação V-0 pelo ensaio de flamabilidade UL94.

O estudo detalhado das interações látexes/argila indicou, apesar de baixa intercalação inicial, uma compatibilidade preferencial pelo látex aniônico.

Os nanocompósitos obtidos *in-situ* não apresentaram melhores resultados para mesmo teor de argila comparado com os nanocompósitos produzidos a partir de dispersões látex/argila.

A dispersão de látex/argila permitiu a diminuição do teor de retardantes de chama polibromados, uma vez que houve um ganho na propriedade de barreira, provida pela argila.

Nanocompósitos de poliestireno de alto impacto e argila montmorilonita podem ser preparados através da dispersão prévia do argilomineral em látex de poliestireno, seguido de incorporação via extrusora monorosca, sem realização de troca iônica da argila e sem a utilização de solventes.

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- Verificar a influência do látex adicionado ao Poliestireno de Alto Impacto sobre as propriedades mecânicas e de flamabilidade do compósito;
- Alterar a composição do látex de forma a conferir propriedades diferenciadas ao compósito;
- Estudar a adição de outros compostos retardantes de chama não halogenados.

7. Referências Bibliográficas

1. Purser D. Toxicity of fire retardantes in relation to life safety and environmental hazards. In: Horrocks A R, Price D, editores. Fire Retardant Materials. New York: Woodhead Publishing Limited; 2001.p.69-127.
2. HMG, Statutory Instruments (i) 1988, No.1324, Consumer Protection, The Furniture and Furnishing (Fire) (Safety) Regulations 1988; (ii) 1989, No.2358, Consumer Protection; Public Health, England and Wales; Public Health Scotland, The Furniture and Furnishing (Fire) (Safety) (Amendment) Regulations,1989.
3. Purser D A. Toxicity Assesment of Combustion Products. In: DiNenno PJ, editor. SFPE Handbook os Fire Protection Engineering. Quincy, MA. National Fire Protection Association, Section 2.1995. p.85-146.
4. Law R J, Alae M, Allchin C R, Boon J P, Lebeuf M, Lepom P, and Stern G A. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife. Environ. Int., 29, 2003. p.757–770.
5. Law R J, Allchin C R, de Boer J, Covaci A, Herzke D, Lepom P, Morris S, Tronczynski J, de Wit C A. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. Chemosphere, v.64, Issue 2,2006. p.187-208.
6. Martin M F, Viola J P, Wuensch J R. Preparation, Properties and Applications of High Impact Polystyrene. In: Scheirs J, Priddy D B, editores. Modern Styrenic Polymers.West Sussex: John Wiley & Sons, 2003. p. 247-280.
7. Katime I, Quintana JR, Price C. Influence of the Microstructural Morphology on the Mechanical Properties of High-Impact Polystyrene. Materials Letters.1995, 22:297.
8. Georlette P. Applications of Halogen Flame Retardants. In: Horrocks A R, Price D, editores. Fire Retardant Materials. New York: Woodhead Publishing Limited; 2001.p.264-292.
9. Mouritz AP, Gibson AG. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Netherlands: Springer; 2006.p.237-286.
10. Cullis CF, Hirschler M. The Combustion of Organic Polymers. Oxford: Clarendon Press, 1981, p.229-296.

11. Minkoff GI, Tipper CFH. Chemistry of Combustion Reactions. Butterworth:London, 1962.
12. Camino G, Costa L, Luda MP. Overview of Fire Retardant Mechanisms. *Polym. Degrad. Stabil.*1991.vol.33: p.131-154.
13. Hastie W. Molecular Basic of Flame Inhibition. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*1973.vol.77A: p.733-754.
14. Ballistreri A, Montaudo G, Puglisi C, Scamporrino E, Vitalini D. Intumescent Flame Retardants for Polymers. I. The polyacrylonitrile-ammonium polyphosphate-hexabromocyclododecane system. *J Appl Polym Sci.*,1983. 28: 1743-1750.
15. Hall DR, Hirschler MM, Yavornitzky CM. Halogen-Free Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethanes. *Fire Safety Science, Proceedings of the First International Symposium, Berkeley, CA, 1985.*
16. Moy P. Phosphate Ester Plasticizers and Antimony Oxide-How Flame Retardant are they in PVC? *Plast Eng.*, 1997. Nov,61-63.
17. Miyata S. Composite Metal Hydroxide and its use. US Patent 5,401,442, 1995.
18. Rigolo M, Woodhams RT. Basic Magnesium Carbonate Flame Retardants. *Polym. Eng. Sci.*1992. 32(5)327-334.
19. Namiki Y, Kato Y, Kitano Y, Kurisu H, Kotani T, Yokota Y. Flame Retardant Polyolefin having low Smoking and Toxicity. US Patent 5,654,356, 1996.
20. Jakab E, Uddin MdA, Bhaskar T, Sakata Y. Thermal Decomposition os Flame-Retarded High Impact Polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*2003. 68-69.p.83-99.
21. Roma P, Camino G, Luda MP. Mechanistic Studies Fire Retardant Action of Fluorinated Additives in ABS. *J. Fire Mater.*,1997. 21 p.199-204.
22. Green J. Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke Suppression- A Review. *J. Fire Sciences* 1996. Nov; 14,p.426-442.
23. Einhorn IN. Fire Retardance of Polymeric Materials. *J.Macromol.Sci.Rev.Polym.Tech.* 1971.1 113-184.
24. King B. Flame Retardant Polystyrene: Theory and Practice.In: Sheirs J, Priddy D, editors. *Modern Styrenic Polymers.*West Sussex: John Wiley & Sons, 2003. p 685-702.
25. DeSchuyver D, DeSoto T, Dawson R, Landry SD, Herbiet R. Sustainable Fire Safety in Electrical and Electronic Equipment. In: *Plastics and Rubber Institute, editor. Flame Retardants.* London: Interscience, 2002.

p. 75-82.

26. Wit CA. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*. 2002.vol.46: p.583-624.

27. Weber R, Kuch B. Relevance of BFRs and Thermal Conditions on the formation pathways of Brominated and Brominated-chlorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans. *Environment International*, 2003. vol.29:p.699-710.

28. Moller K, Laustnaa J, Boldizar A. Processing and Thermo-oxidative Aging of High-Impact Polystyrene-Containing Fire Retardant. In: Nelson GL, Wilkie CA, editors. ACS Symposium Series, v.797. American Chemical Society, Washington, DC. 2001.p.281-290.

29. Ebert J and Bahadir M. Formation of PBDD/F from Flame-Retarded Plastic Materials under Thermal Stress. *Environment International*, 2003. vol.29:p.711-716.

30. Sprenkle WE., Southern JH. Rubber-modified Polystyrene Impact as a function of Flame-Retardant Additive Solubilization. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981. vol.26:p. 2229–2238.

31. Grassie N, Scott G. Polymer Degradation and Stabilization. Cambridge: Cambridge University Press, 1989.

32. Price D,Anthony G, Carty P. Introduction. In: Horrocks A R, Price D, editors. Fire Retardant Materials. New York: Woodhead Publishing Limited; 2001.p.1-30.

33. Fenimore P, Jones PGW. Mode of Inhibition Polymer Flammability. *Combust. Flame*. 1966 vol.10: p.295-301.

34. Larsen, ER. Paper INDE-054, 166th National American Chemical Society Meeting, 1973.Chicago.

35. Novikov S, Gitina R, Antonov A. 1993. Int'n. Journal of Polymeric Materials. 20(19).

36. Ralph J, Chau I. The Mindat Directory [Internet]. Surrey (UK), 1993. [atualizada em 2010 Aug 13; acesso em 2010 Jun 02]. Disponível em www.mindat.org.

37. Pitts JJ, Scott PH, Powell DG. Thermal Decomposition of Antimony Oxychloride and mode in Flame Retardancy. *Journal of Cellular Plastics*, 1970. vol.6: p. 35-37.

38. Simon J, Kántor T, Kozma T, Pungor E. Thermal Analysis of Sb₂O₃/Organohalide-Based Flame Retardants Including Atomic Absorption Detection of the Evolved Species. *J. Thermal Analysis*, 1982. vol.25: p.57-77.

39. Levchik SV, Weil ED. Flame Retardants in Commercial Use or Development for Polyolefins. *J. Fire Sciences*. Jan 2008; vol.26: p.5-36.

40. Brauman SK, Brolly AS. *Journal of Fire Retardancy Chemistry*, 1986. vol.3:p.66.

41. Hastie JW, McBee CL. Mechanistic Studies of Triphenylphosphine Oxide- poly(ethylene terephthalate) and Related Flame Retardant Systems. Natl. Bureau of Standards Report, 1975. NBSIR Washington, DC. p.75-741.

42. Egglestone GT, Turley DM. Flammability of GRP for use in ship Superstructures. *Fire & Materials*, 1994; vol.18:p.255-260.

43. Bayer KJ. German Patent 43.97. August, 1988.

44. Loughbrough R. Flame Retardants-Legislation Fires Markets. *Ind. Minerals* 1991 May;284: p.35- 43.

45. Rothon RN, Hornsby PR. Flame Retardant Effects of Magnesium Hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* 1996. vol.54 (2-3): p.383-5.

46. Lewin M, Weil ED. Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers. In: Horrocks A R, Price D, editores. *Fire Retardant Materials*. New York: Woodhead Publishing Limited; 2001.p. 31-68.

47. Lewin M. Unsolved Problems and Unanswered Questions in Flame Retardance of Polymers. *Pol. Degrad. Stab.* 2005. vol. 88:p.13-19.

48. Kirschbaum GS. Recent Developments in ATH and Magnesium Hydroxides- A Challenge to Traditional Materials. In: Kidder RK, editor. *The Electronic Information Age and its Demand on Fire Safety*. Proceedings of the Fall Conference of the Fire Retardant Chemical Association, Rancho Mirage, CA, October 29-November 01, 1995. Lancaster, PA: Technomic Publishing, 1995, pp. 145-155.

49. Scudamore MJ. Fire Performance Studies on Glass-Reinforced Plastic Laminates. *Fire & Materials*, 1994; vol.18:313-325.

50. Morales G, Leon RD, Acuña P, Flores RF, Robles AM. Improved Toughness in HIPS Obtained from Different Styrene/Butadiene-Graded Block Copolymers through Modification of the Polydispersity index of the PS block. *Polymer. Eng. Sci.* 2006.vol 46:1333.

51. Valadares LF. Nanocompósitos de Borracha Natural e Argila: Preparação a partir de Látex. [Dissertação de Mestrado]. Campinas: UNICAMP; 2005.

52. Santos PS. *Tecnologia de Argilas*. vol.1. São Paulo: Edgard Blucher; 1975.

53. Rösler J, Harders H, Bäker M. Mechanical Behaviour of Engineering Materials. Berlin: Springer; 2007.
54. Hussain F, Hojjati M. Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview. J.Composite Materials. 2006. vol.40;p.1511-1575.
55. Koo JH. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications.United States: McGraw-Hill; 2006.
56. Carter LW, Hendricks JG, Bolley DS. USA. Patent No. 2531396, 1950.
57. Nahin PG, Backlund PS. United States Patent No. 3084117, 1963.
58. Ray SS, Okamoto M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing. Progr.Polymer Science.2003. vol.28, p.1539-1641.
59. Shaw DJ. Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies. São Paulo: Edgard Blucher; 1975.
60. Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito OJ. Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for V-amino Acids by E-caprolactam, Mat. Res.1993.8(3) p.1175.
61. Olivares GS, Solis AS, Manero O. Effect of Montmorillonite Clay on the Burning Rate of High-Impact Polystyrene. International Journal of Polymeric Materials,2008. vol.57: p.245-257.
62. Zhang J, Zhang HP. Study on the Flammability of HIPS-Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Static Melt Intercalation. Journal of Fire Science, 2005. vol.23:p.193-208.
63. Wilkie CA, Zhang J, Jiang DD. Fire Properties of Styrenic-Polymer-Clay Nanocomposites Based on an Oligomerically-Modified Clay. Polymer Degradation and Stability, 2006. vol.91: p.358-366.
- 64.<http://www.instrutec.com.br/represen/bic/teoriazeta.htm> - acessado em 24/01/2010
65. Hunter J.R. Introduction to Modern Colloid Science. Oxford University Press,1993.
66. Buseck P, Cowley JM, Eyring L. High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques. Oxford University Press, New York, 1988.
67. Wendhausen PAP, Rodrigues GV, Marchetto O. Análises Térmicas. UFSC, 2002.

68. Wunderlich B. Thermal Analysis of Polymeric Materials. USA: Springer; 2005.

69. Centro Paula Souza. Escola Técnica Estadual Cel. Fernando Febeliano da Costa. Apostila de Ensaios Tecnológicos, São Paulo.

70. Rossi S, Luckham PF, Tadros ThF. Influence of Non-Ionic Polymers on the Rheological Behaviour of Na⁺ -Montmorillonite Clay Suspensions—I Nonylphenol–Polypropylene Oxide–Polyethylene Oxide Copolymers. Colloids and Surfaces, 2002.vol.201:p.85-100.

71. Levitz P. Non-Ionic Surfactants Adsorption: Structure and Thermodynamics. C.R. Geoscience, 2002. vol.334:p.665-673.

72. Jang BN, Wilkie CA. The Thermal Degradation of Polystyrene Nanocomposite. Polymer, 2005.vol.46:p.2933-2942.

73. Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. Flammability Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. Chemical Materials, 2000. vol.12:p.1866-1873.

74. Gilman JW, Harris RH, Shields JR, Kashiwagi T, Morgan AB. A Study of the Flammability Reduction Mechanism of Polystyrene-Layered Silicate Nanocomposite: Layered Silicate Reinforced Carbonaceous Char. Polym. Adv. Technol. 2006. vol.17:p. 263-271.

75. Murphy J. Additives for Plastics Handbook, 2^a Edition.UK: Elsevier Science & Technology Books, 2001.

76. INNOVA S.A. Ficha Técnica de Produtos. PETROBRÁS, 2008. R850E (HIPS) e N2560 (GPPS). Acesso em 18/08/2010. Disponível em www.innova.ind.br.

77. Kiliaris P, Papaspyrides CD. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. Progress in Polymer Science, 2010. vol. 35:p. 902-958.